

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS -PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

FELIPE EVERALDO DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E
CINÉTICAS DE PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO
CONTENDO RESÍDUO DE MÁRMORE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Junca.

**CRICIÚMA
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S237a Santos, Felipe Everaldo dos.

Avaliação das propriedades mecânicas e cinéticas de pelotas de minério de ferro contendo resíduo de mármore / Felipe Everaldo dos Santos. – 2019.

103p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2019.

Orientação: Eduardo Junca.

1. Pelotas de minério de ferro – Propriedades mecânicas. 2. Pelotas de minério de ferro – Propriedades químicas. 3. Resíduos de mármore. 4. Pelotização. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.11292

Felipe Everaldo dos Santos

Avaliação das propriedades mecânicas e cinéticas de pelotas de minério de ferro contendo resíduo de mármore.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

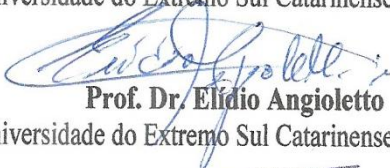
Criciúma, SC, 30 de maio de 2019.

Banca Examinadora:



Prof. Dr.ª Kétner Bendo Demétrio

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Elídio Angioletto

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo

Universidade de Sorocaba - USINO

Dedico esse trabalho a minha mãe
Maria Goretti da Silva dos Santos,
minha filha Antônia Silveira dos
Santos e meu pai Everaldo Gercino
dos Santos (in memoriam), são
minha base.

AGRADECIMENTOS

Na realização desta dissertação, pude contar com apoio e ajuda direta ou indireta de muitas pessoas e instituições às quais serei eternamente grato:

A Deus, pelo dom da vida e por me permitir realizar tantos sonhos.

A minha mãe, Maria Goretti da Silva dos Santos, que nunca deixou de me apoiar, sempre disposta a ajudar no que está ao seu alcance. É minha fonte maior de inspiração, amor, caráter e dignidade.

Ao professor e orientador Eduardo Junca, por toda compreensão, paciência, disponibilidade e conhecimento passado durante toda pós-graduação.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais – PPGCEM/ UNESC, em especial: Adriano Michael Bernardin, Elídio Angioletto, Kétner Demétrio Bendo, Michael Peterson, obrigado pela grande capacidade de transmitir seus conhecimentos. Como professor, afirmo que vocês tornaram-se exemplos e inspiração de profissionais para mim.

A secretária Vivian Souza, por toda sua atenção e auxílio prestado.

A Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC pela estrutura e recursos disponibilizados.

Aos bolsistas do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC, Carlos Henrique Borgert e Lúcio Rosso Neto.

Ao Higor Daleff Comin, funcionário da UNESC, atua no Instituto de engenharia e tecnologia – I-dt, por todo suporte e auxílio prestado.

A Universidade de São Paulo – USP, particularmente o Departamento de Engenharia Química.

A empresa TECNORED Desenvolvimento Tecnológico S.A de Pindamonhangaba – SP, por fornecer o minério de ferro.

Aos colegas e amigos que fiz durante a trajetória do mestrado, com certeza foram anos de muito companheirismo e ajuda mútua.

Aos membros da banca avaliadora.

A todos o meu sincero e profundo **muito obrigado!**

RESUMO

Pelotas de minério de ferro são usadas tanto para altos fornos quanto em processos de redução direta. No entanto, o processo de pelletização exige a adição de insumos além do minério de ferro, como calcário, bentonita e carvão. Entretanto, sabe-se que a incorporação de novos insumos influencia as propriedades físicas e químicas das pelotas de minério de ferro. Assim, o objetivo deste trabalho é investigar a substituição de calcário por resíduos de mármore no processo de pelletização de minério por meio de testes mecânicos e cinéticos a fim de avaliar o potencial emprego deste resíduo para fins metalúrgico. Para tanto, foram realizadas análise química, difração de raios-X, granulometria e termogravimetria do resíduo de mármore, bem como as análises químicas da cinza do carvão, calcário e da bentonita. Para estudar a composição química ideal das matérias primas na confecção das pelotas, foi estipulado um teor de carbono fixo entre 0,5 - 1,1%, bentonita entre 0,5 - 0,7% e basicidade binária entre 0,15 - 0,45. Os testes de desempenho foram realizados por testes mecânicos (resistência à queda, tamboramento, resistência das pelotas secas e queimadas) e químicos (cinética de redução). A investigação cinética foi realizada pelo método *Forced Stepwise Isothermal Analysis* com a pelota contendo 0,45 de basicidade binária, 0,5% de carbono fixo e 0,5% de bentonita ($Ba_{0,45} - C_{0,5} - Be_{0,5}$) visto que esta mistura apresentou o melhor comportamento mecânico. A análise cinética foi feita na faixa de temperatura entre 700 - 1100 °C utilizando CO como gás redutor. Os resultados mostraram que o resíduo de mármore é composto principalmente por 40,22% de CaO e 13,22% de MgO, com granulometria entre 0,04 - 56,00 µm. A difração de raios-X mostrou a presença de calcita e dolomita como principais fases. As pelotas de minério de ferro contendo resíduo de mármore para a composição $Ba_{0,45} - C_{0,5} - Be_{0,5}$ apresentaram uma resistência a quedas de 3,5 quedas/pelota, índice de tamboramento de 0,56%, resistência mecânica a seco de 1,53 kgf/pelota e resistência mecânica após a queima de 284,38 kgf. Os estudos cinéticos mostraram que a reação de redução das pelotas com CO ocorreram em duas etapas. A primeira, entre 700 – 800 °C, foi controlada por difusão e apresentou uma energia de ativação de 79,4 kJ/mol. Na segunda etapa, entre 850 – 1050 °C, também foi controlada por difusão. A energia de ativação foi de 157,2 kJ/mol.

Palavras-chave: Resíduo de mármore. Processo de pelletização. Pelotas de ferro. Testes mecânicos. Análise cinética.

ABSTRACT

The iron ore pellets are used in both blast furnace or direct reduction iron processes. In the pelletizing process, beyond the iron ore, it is necessary the addition of limestone, bentonite and coal. However, the replacement of some input into the process has influence on the physical and chemical proprieties of the pellets. Thus, the aim of this work is to investigate the replacement of limestone by marble waste in the iron ore pelletizing process through mechanical and kinetic tests in order to evaluate the potential use of this waste in metallurgical process. To do it, chemical analysis, X-ray diffraction, size analysis and thermogravimetric test were performed in the marble waste. The coal ash, limestone and bentonite were characterized by chemical analyses. To study the ideal proportion of the raw materials to produce the iron ore pellets, it was stipulated a content of fixed carbon in the range of 0.5 - 1.1 %, bentonite between 0.5-0.7% and binary basicity in the range of 0.15 - 0.45. The performance tests were performed by mechanical tests (drop number, tumble strength and compressive strength tests in the dried and fired pellets) and chemical (kinetic investigation). The kinetic investigation was accomplished by Forced Stepwise Isothermal Analysis method with the pellets containing 0.45 of binary basicity, 0.5 % of fixed carbon and 0.5 % of bentonite ($Ba_{0.45} - C_{0.5} - Be_{0.5}$) since this composition presented the best behavior on the mechanical tests. The kinetic test was carried out in the temperature range of 700-1100°C using CO as reducing gas. The results showed that the marble waste contain 40.22 % of CaO and 13.22 % of MgO. The size analysis of the waste is in the range of 0.04-56.00 μm . The X-ray analysis presented calcite and dolomite as main phases. The iron ore pellets containing marble waste $Ba_{0.45} - C_{0.5} - Be_{0.5}$ reached a drop number of 3.5 drops/pellet, tumble strength equal 0.56% and dried and fired compressive strength of 1.53 kgf/pellet and 284.38 kgf/pellet, respectively. The kinetic investigation showed that the reduction reaction of the pellet containing marble waste with CO occurred into two steps. At the first one (700 – 800 °C), the reduction was controlled by diffusion mechanism. This step presented an activation energy of 79.4 kJ/mol. In the second step (850 – 1050 °C), the reaction also was controlled by diffusion. The activation energy in this step was 157.2 kJ/mol.

Keywords: Marble waste. Pelletizing process. Iron ore pellets. Mechanical tests. Kinetic analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama esquemático do processo de pelotização de minério de ferro.....	34
Figura 2 – (A) Tambor pelotizador, (B) Disco de pelotização.....	35
Figura 3 – Influência da basicidade binária no índice de degradação da pelotização.	38
Figura 4 – Relação dos tamanhos dos poros com basicidade binária entre 0,08 a 1,15.....	39
Figura 5 – Influência da adição de calcário na basicidade binária das pelotas.	40
Figura 6 – Diagrama de Chaudron para a estabilidade das fases em função da temperatura e composição de gás redutor (CO).	47
Figura 7 – Porcentagem de redução Fe_2O_3 em função do tempo por hidrogênio puro em diferentes temperaturas.	48
Figura 8 – Curvas de redução de briquetes de Fe_2O_3 com hidrogênio..	49
Figura 9 – (a) Redução de Fe_2O_3 por hidrogênio nas temperaturas 300 °C, 340 °C, 370 °C e 400 °C; (b) Redução de Fe_2O_3 por hidrogênio nas temperaturas 430 °C, 470 °C, 500 °C e 540 °C.	50
Figura 10 – Análise termogravimétrica com grânulos feitos de pó de forno de oxigênio básico usando gás natural como agente de redução.	51
Figura 11 – Fluxograma com a metodologia utilizada para confecção e caracterização das pelotas.	53
Figura 12 – Quarteamento do pó de mármore em uma bancada.....	55
Figura 13 – Disco pelotizador do laboratório I-dt no I-Parque UNESC.	59
Figura 14 – Pelotas cruas separadas para o teste de queda.	60
Figura 15 – Máquina universal de ensaios mecânicos utilizada nos testes de resistência à compressão das pelotas.....	62
Figura 16 – DRX do minério de ferro.....	70
Figura 17 – DRX do calcário dolomítico.....	70
Figura 18 – DRX do resíduo de mármore.’.....	71
Figura 19 – DRX das cinzas do carvão mineral.....	72
Figura 20 – Comparação da quantidade de quedas com pelotas de diferentes composições.	73
Figura 21 – Comparação índice de tamboramento das pelotas com diferentes composições.	74
Figura 22 – Comparação de resistência mecânica de pelotas secas com diferentes composições.	75
Figura 23 – Influência da composição química das misturas para a resistência mecânica de pelotas queimadas.....	75

Figura 24 – As fases formadas durante a etapa de queima da produção das pelotas, obtida através do software Thermocalc. (A) referência e (B) $Ba_{0,45}-C_{0,5}-Be_{0,5}$ Fonte: Autor.....	77
Figura 25 – Comparação da porosidade das pelotas com diferentes composições.....	78
Figura 26 – Imagens de microscópio óptico obtidas das pelotas de minério de ferro. (A) referência (B) mistura $Ba_{0,45}-C_{0,5}-Be_{0,5}$ (C) mistura $Ba_{0,15}-C_{1,1}-Be_{0,7}$	79
Figura 27 – Influência da diferença do fluxo de gás sobre a redução de pelotas de minério de ferro que contêm resíduos de mármore.....	80
Figura 28 – Etapas da redução das pelotas de minério de ferro que contêm resíduos de mármore.	81
Figura 29 – Influência do diâmetro das pelotas na redução de pelotas de minério de ferro que contêm resíduos de mármore.....	82
Figura 30 – Curvas de Arrhenius a 700 - 800 °C para a redução de pelotas contendo resíduos de mármore com CO.	84
Figura 31 – Curvas de Arrhenius a 850 - 1050 °C para a redução de pelotas contendo resíduos de mármore com CO.	85
Figura 32 – Microestrutura obtida sobre as pelotas de minério de ferro reduzido com gás CO até 800 °C. (A) Imagem do MEV; (B) Espectro de EDS.....	87
Figura 33 – Padrão de raios X de pelotas de minério de ferro reduzido	88
Figura 34 – Microestrutura obtida sobre as pelotas de minério de ferro reduzido com CO gás até 850 °C. (A) Imagem do MEV; (B) Espectro de EDS da camada exterior; (C) espectro de EDS no interior do grão.	89
Figura 35 – DRX de pelotas de minério de ferro reduzida até 850 °C..	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades das pelotas úmidas.....	39
Tabela 2 – Composição química e fase mineralógica encontrada.	40
Tabela 3 – Composições químicas típicas do resíduo de mármore.....	43
Tabela 4 – Sugestões matemáticas para modelamento cinético para reações heterogêneas do tipo gás-sólido	46
Tabela 5 – Compilação dos valores de energia de ativação, mecanismos controladores, gás redutor utilizado e faixa de temperatura para a redução de óxidos de ferro.....	52
Tabela 6 – Composição química do minério de ferro.	54
Tabela 7 – Composição de misturas para produzir as pelotas de minério de ferro.....	57
Tabela 8 – Composição química das misturas utilizadas na produção das pelotas de minério de ferro.....	58
Tabela 9 – Composição química das pelotas de minério de ferro normalizada para obtenção das fases formadas durante a etapa de queima.	63
Tabela 10 – Composição química do resíduo de mármore, da cinza de carvão, bentonita e calcário usado para produzir as pelotas de minério de ferro.....	69
Tabela 11 – Granulometria e área superficial dos insumos.	72
Tabela 12 – Tendência linear a partir da equação (1) para reações de gás-sólido na faixa de temperatura de 700 - 800 °C.	82
Tabela 13 – Tendência linear a partir da equação (1) para reações de gás-sólido na gama de temperaturas de 850 - 1050 °C.....	83
Tabela 14 – Energia de ativação obtida para a redução de pelotas feitas com resíduos de mármore com gás CO em cada passo.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A2	Crescimento de núcleo bidimensional
A3	Crescimento de núcleo tridimensional
ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
Ba	Basicidade binária.
Be	Bentonita
BET	Análise de área superficial
C	Carbono fixo
CCS	<i>Cold Crushing Strength</i>
D1	Difusão unidimensional
D2	Difusão bidimensional
D3	Difusão tridimensional (equação de Jander)
D4	Difusão tridimensional (equação de Ginstling-
Brounshtein)	
DRX	Difração de raios-x
DTA	Análise térmica diferencial
ES	Espírito Santos
FRX	Análise química por fluorescência de raios-x
FSIA	<i>Forced Stepwise Isothermal Analysis</i>
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica por plasma
acoplado indutivamente	
I-dt	Instituto de Engenharia e Tecnologia
I-Parque	Parque Científico e Tecnológico
LD	Linz-Donawitz
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
NBR	Norma Brasileira
PPC	Perca por calcificação
R2	Reação controlada por limite de fases
R3	Reação controlada por limite de fases
RDI	<i>Reduction Degradation Index</i>
ref.	Referência
SC	Santa Catarina
SIA	<i>Stepwise Isothermal Analysis</i>
SP	São Paulo
TG	Análise termogravimétrica
TI	<i>Tumbler index</i>
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

CaO	óxido de cálcio
CaCO ₃	calcita
SiO ₂	dióxido de sílica
Al ₂ O ₃	óxido de alumínio
Fe ₂ O ₃	hematita
MgO	óxido de magnésio
%	porcentagem
<	menor que
µm	micrômetro
°C	grau Celsius
CaMg (CO ₃) ₂	dolomita
∝	fração reagida
<i>t</i>	tempo
<i>k</i>	constante de velocidade
<i>A</i>	coeficiente pré-exponencial
<i>E_a</i>	energia de ativação
<i>R</i>	constante dos gases;
<i>T</i>	temperatura absoluta.
C	carbono
Fe ₃ O ₄	magnetita
FeO	wustita
Fe	ferro
H ₂	gás hidrogênio
mL	mililitro
Δ _m	massa instantânea
Δ _{m0}	massa final
kJ/mol	quilojoule por mol
CH ₄	gás metano
CU	cobre
°	grau
rpm	rotação por minuto
cm	centímetro
m/s	metros por segundo
N ₂	gás nitrogênio
mg	miligrama
mm	milímetro
g	grama
Å	ångström

kV	quilovolts
mA	miliAmpères
kgf	quilograma-força
m_1	massa inicial das pelotas
m_2	massa das pelotas saturadas
m_3	massa da água
m_4	massa final
K_2O	óxido de potássio
Na_2O	óxido de sódio
BaO	óxido de bário
m_0	massa inicial da amostra
m_T	massa da amostra na temperatura T
m_f	massa final da amostra

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	29
2 OBJETIVOS.....	31
2.1 OBJETIVO GERAL	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1. MÉTODO DE PELOTIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO	33
3.1.1 Formação de pelotas cruas	34
3.1.1.1 Insumos do processo de pelotização.....	35
3.1.2. Tratamento térmico	42
3.2 RESÍDUO DE MÁRMORE	43
3.3 INVESTIGAÇÕES CINÉTICAS	44
3.3.1 Cinética de redução de óxidos de ferro	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS INSUMOS.....	54
4.1.1 Preparação dos insumos	54
4.1.2 Análises químicas (ICP-OES)	55
4.1.3 Difração de raios-x (DRX).....	56
4.1.4 Análise granulométrica.....	56
4.2 PELOTIZAÇÃO	56
4.2.1 Homogeneização dos insumos	56
4.2.2 Processos de pelotização	59
4.2.3 Secagem de pelotas.....	60
4.2.4 Queima de pelotas	60
4.3 DETERMINAÇÕES DAS PROPRIEDADES FÍSICA/QUÍMICA DAS PELOTAS	60
4.3.1 Testes de resistência à queda.....	60
4.3.2 Teste de tamboramento	61
4.3.3 Teste de resistência à compressão.....	61
4.3.4 Índice de porosidade	62
4.3.5 Simulações termodinâmicas	63
4.3.6 Caracterizações microestrutural das pelotas.....	63
4.4 ANÁLISES CINÉTICAS	64
4.4.1 Análises termogravimétricas.....	64
4.4.2 Cálculos cinéticos	65
4.4.3 Caracterização dos produtos reagidos	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS INSUMOS.....	69
5.1.1 Análises químicas (ICP-OES)	69
5.1.2 Difração de raios-x.....	70

5.1.3 Análise Granulométrica	72
5.2 DETERMINAÇÕES DAS PROPRIEDADES FÍSICO/QUÍMICAS DAS PELOTAS	73
5.2.1 Testes de resistência à queda.....	73
5.2.2 Teste de tamboramento	74
5.2.3 Teste de resistência à compressão.....	74
5.2.3.1 Teste de resistência à compressão das pelotas secas.	74
5.2.3.2 Teste de resistência à compressão das pelotas queimadas.	75
5.2.5 Caracterizações microestrutural das pelotas.....	78
5.2.6 Análises termogravimétricas.....	79
5.3 ANALISES CINÉTICAS	82
5.3.1 Análises termogravimétricas.....	82
5.3.2 Cálculos cinéticos	83
5.3.3 Caracterização dos produtos reagidos	86
6 CONCLUSÃO.....	91
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

O aço está presente em todos os lugares do nosso cotidiano, sendo um dos indicadores da economia. A indústria emprega diretamente mais de dois milhões de pessoas em todo o mundo, mais dois milhões de empreiteiros e quatro milhões de pessoas em apoio indústrias. Quando incluídas as indústrias como construção, transporte e energia, a indústria siderúrgica está na origem do emprego há mais de 50 milhões de pessoas (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2012).

O aço é, basicamente, uma liga de ferro e carbono. Algumas das aplicações são na construção civil, indústria automobilística, produção de eletrodomésticos entre outras. Para a sua produção, duas rotas são conhecidas: a primeira é através do alto forno, onde uma carga metálica, que pode ser minério bitolado, sinter ou pelotas, é carregada com fundentes e carvão para a produção de ferro gusa, onde o gusa é então refinado e convertido em aço. Na segunda rota, via forno elétrico, a carga metálica, que pode ser constituída de sucata de aço, ferro esponja ou por pelotas reduzidas, é fundida via arco elétrico. (JESUS, 2013; PFEIL, PFEIL, 2009).

Como pode ser notado, o uso de pelotas está presente em ambas as rotas. A produção de pelotas de minério de ferro, tanto para uso em altos fornos quanto em processos de redução direta, exige a presença de outros insumos além do minério de ferro, como calcário, bentonita, carvão e aglomerantes. O calcário é fonte de CaO , sendo este fundamental no processo físico-químico de formação dos compostos que irá favorecer a geração de uma escória básica a temperaturas mais baixas, fortalecendo a ligação entre as partículas de minério (DWARAPUDI *et al.*, 2012). Desta forma, resíduos que contêm elevado teor de CaCO_3 tornam-se potenciais insumos para a confecção de pelotas, como por exemplo, o resíduo de mármore.

Segundo Singh, Srivastava e Bhunia (2017) o resíduo de mármore apresenta em sua composição principalmente CaO 28,63%; além de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MgO com teores de 3,86%; 4,62%; 0,78% e 16,9% respectivamente, e uma perda ao fogo de 43,3%. Outro trabalho destaca as propriedades químicas do resíduo de mármore (KORE; VYAS, 2016), onde, segundo os autores, o mesmo possui em sua composição 33,12% de CaO , além de 3,75% de SiO_2 , 0,13% de Fe_2O_3 e 17,91% de MgO com perda ao fogo de 45,07%.

Entretanto, sabe-se que a mudança de um insumo influencia as propriedades físicas/químicas das pelotas de minério de ferro, o que influenciará no seu comportamento em reatores.

Neste contexto, fica evidente a necessidade de realização de estudos para determinar as características no que diz respeito tanto às propriedades mecânicas e cinéticas das reações de pelotas de minério de ferro produzidas com resíduo de mármore.

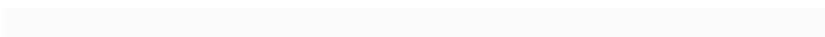
2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o emprego do resíduo de mármore como fundente no processo de pelletização de minério de ferro em substituição do calcário.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o resíduo de mármore visando entender a potencialidade do seu emprego na produção de pelotas de minério de ferro;
- Determinar os parâmetros de basicidade binária, carbono fixo e bentonita ideais para a produção de pelotas de minério de ferro;
- Determinar as propriedades mecânicas das pelotas de minério de ferro contendo resíduo de mármore e das pelotas produzidas com calcário;
- Estudar os parâmetros cinéticos (energia de ativação e mecanismos controladores) da pelota contendo resíduo de mármore.



3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MÉTODO DE PELOTIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

A pelotização é o processo responsável pela produção de pelotas. Desenvolvido ao final do século XIX, teve inicialmente como principal objetivo o aproveitamento de partículas ultrafinas de minério de ferro ($< 150\mu\text{m}$), que após passar por um beneficiamento, são submetidas a um método para aglomerar e formar pequenas esferas de minério de ferro usadas na fabricação do aço. (SILVEIRA, 2012; VALE 2017).

Para Gustafsson *et al.* (2017), o minério de ferro passa por um ajuste de granulometria, sendo removida a ganga. O concentrado obtido é misturado com água e aditivos para formar uma polpa; posteriormente, a lama é desidratada e filtrada, e são adicionados aglutinantes; a mistura é então pelotizada crua em tambores ou em discos. O último passo no processo de pelotização é a queima, onde nesta etapa as pelotas verdes são aquecidas a uma temperatura entre $1250 - 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que consolida a resistência mecânica das pelotas (EISELE, KAWATRA, 2003; GUSTAFSSON *et al.* 2017).

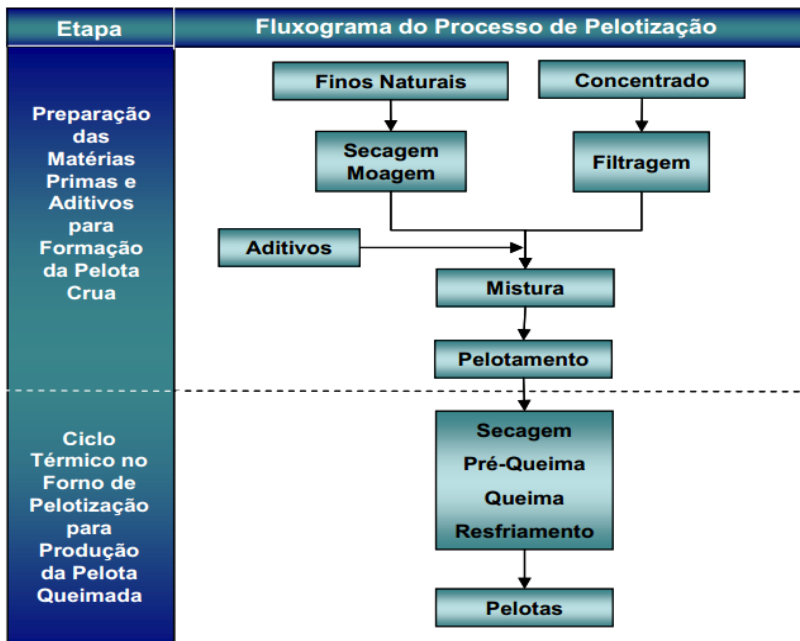
Segundo Meyer (1980), as pelotas são esferas produzidas a partir de concentrados de minérios de ferro de diferentes composições mineralógicas e químicas com algumas propriedades notáveis importantes, tais como: tamanho do diâmetro na faixa de 9 a 15 mm, alta porosidade entre (25 a 30%) e teor de ferro superior a 63%.

Eisele e Kawatra (2003) mencionam quatro técnicas básicas para formar aglomerações (sinterização, nodulação, briquetagem e pelotização) sendo a pelotização o processo mais utilizado nas indústrias de minério de ferro. Os autores classificam as pelotas como duráveis e fáceis de manusear facilitando transporte e manuseio. As mesmas podem ser adicionadas ao alto-forno, devido a boa permeabilidade e redutibilidade ao leito. A pelotização tende a seguir os seguintes requisitos:

- O minério destinado ao processo de pelotização deve ter uma distribuição de tamanho de partícula fina ($< 0,150\text{ mm}$).
- É necessária uma umidade suficiente para pelotizar, porém a umidade deve ser controlada.
- Adição de aglomerante para manter as partículas juntas após serem secas e antes de ser endurecidos.

O processo de pelotas de minério de ferro após o beneficiamento envolve pelo menos duas partes: 1ª) formação de pelotas cruas; 2ª) tratamento térmico, ambas subdivididas em várias etapas (figura 1).

Figura 1 – Diagrama esquemático do processo de pelotização de minério de ferro.



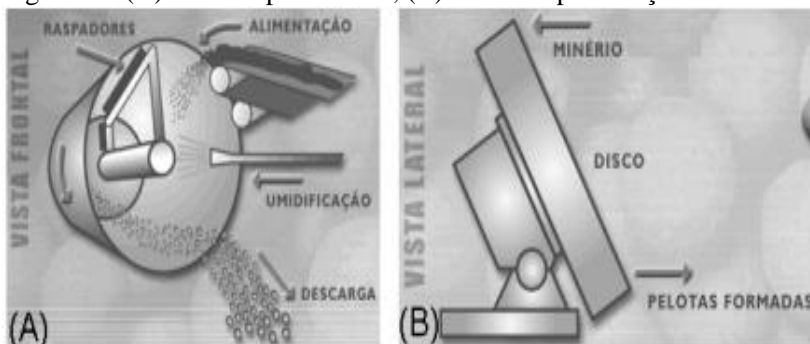
Fonte: Costa (2008).

3.1.1 Formação de pelotas cruas

A 1ª etapa caracteriza-se pela formação das pelotas cruas (ou verdes) em discos ou tambores, envolve uma fase sólida (mistura de finos de minérios, aditivos e aglomerantes) e uma fase líquida, a água (COSTA, 2008; FONSECA, 2004).

Os discos ou tambores (figura 2) são responsáveis pela formação física das pelotas cruas. Ambos os métodos de pelotização produzem pelotas de aproximadamente 9 - 16 mm de diâmetro (LUZ, SAMPAIO, FRANÇA, 2010).

Figura 2 – (A) Tambor pelotizador, (B) Disco de pelotização.



Fonte: Luz, Sampaio e França (2010).

Para Yamaguchi *et al.* (2010), as pelotas produzidas por tambores não apresentam uma boa regularidade no diâmetro. As mesmas precisam ser retiradas e classificadas, para retirada das pelotas que não apresentam os tamanhos desejados e após a raspagem deve ser devolvido ao tambor. É difícil para ajustar o funcionamento do tambor para as diferentes condições de matérias-primas.

O disco de pelotização, por outro lado, classifica as pelotas cruas sozinho. A operação de disco pode ser facilmente ajustada para diferentes condições de matérias-primas, alterando velocidade de rotação, ângulo inclinado e profundidade do disco (YAMAGUCHI *et al.* 2010).

Os discos de pelotização são atualmente os equipamentos mais utilizados. As principais características que podem variar no disco são: dimensões (diâmetro e altura da borda), ângulo de inclinação que variam entre 44° a 53° (pode ser regulada), e velocidade de rotação previamente estabelecida (rpm) (FONSECA, 2004; LUZ, SAMPAIO, FRANÇA, 2010).

3.1.1.1 Insumos do processo de pelotização

Os insumos quando utilizados em proporções e granulometria adequadas tem a função de corrigir (melhorar) as características químicas dos finos de minério ocasionando uma melhora nas características físico-químicas e metalúrgicas das pelotas de minério de ferro, visando uma resistência mínima para suportar às etapas posteriores do processo (COSTA, 2008; FONSECA, 2004; UMADEVI *et al.*, 2011).

Os principais insumos utilizados são: calcário, carvão mineral e aglomerante.

Segundo Sabino (2016), o índice de basicidade indica um padrão de qualidade, independentemente do tipo de minério utilizado na produção da pelota. Este índice é um valor adimensional e possui importância no controle da cadeia produtiva dos altos fornos e dos fornos de redução direta. De acordo com os autores, a basicidade ternária considera o percentual de MgO, CaO, e SiO₂ presentes na pelota da seguinte forma: $(\%MgO + \%CaO/\%SiO_2)$ e basicidade binária considerada na razão entre os percentuais de CaO e SiO₂ respectivamente, ou seja: $(\%CaO/\%SiO_2)$.

Segundo Fonseca (2004), o calcário é fonte de óxido de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) ambos primordiais no processo de endurecimento das pelotas. O CaO tem a função de formar compostos que irão favorecer a geração de escórias a temperaturas mais baixas, fortalecendo as ligações entre os grãos e o minério. O MgO melhora as propriedades das pelotas com a formação de escórias com temperaturas de fusão mais elevadas. Logo, o uso de CaO e MgO é fundamental para alcançar uma maior uniformidade nas características finais das pelotas, fazendo com que as mesmas tenham características metalúrgicas e resistência mecânica para a produção de aço.

O carvão é utilizado como fonte de carbono. Este componente é adicionado para homogeneizar a temperatura nas pelotas durante a fase de sinterização, a fim de melhorar a resistência mecânica da pelota. De acordo com Meyer (1980), a adição de até 0,5% de carbono fixado em pelotas feitas com hematita aumenta a resistência mecânica. A resistência mecânica diminui para valores mais elevados de carbono fixo.

Segundo Fonseca (2004), pelo fato do carvão proporcionar uma melhor distribuição de calor nas pelotas durante a etapa de queima, o mesmo auxilia na introdução de energia térmica na fase de endurecimento da pelota, ocorrendo uma redução do consumo de óleo combustível do forno. Ou seja, também implicará na redução no custo específico da pelota.

No processo de pelletização, o aglomerante mais utilizado é a bentonita, e seu mecanismo de ligação nesse processo já foi amplamente estudado e compreendido. A desvantagem é o elevado teor de sílica, o que implica em uma redução do teor de ferro nas pelotas (FONSECA, 2004; MORAES, 2014).

Segundo Sabino (2016), no processo de pelletização, a função exclusiva da bentonita é de aglomerante. Portanto, somente é usada para melhorar a formação das pelotas verdes e, consequentemente melhorar a qualidade das pelotas queimadas. Por consequência a adição de bentonita influencia em algumas propriedades das pelotas tais como:

- Melhora a resistência à queda da pelota crua (aumento de plasticidade);
- Aumento da resistência da pelota seca;
- Baixa relativa dos índices de abrasão.

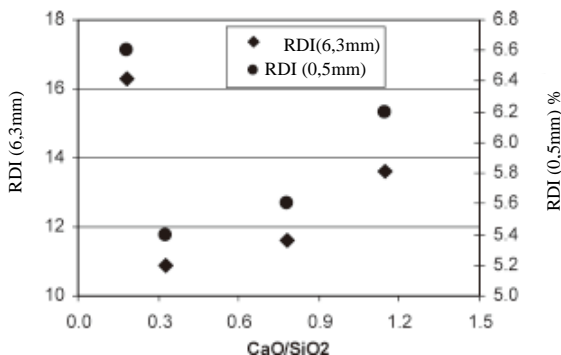
O baixo custo (em relação aos aglomerantes orgânicos) também é uma vantagem a ser levada em consideração ao escolher a bentonita como aglomerante. Entretanto apresenta alguns fatores desfavoráveis (MORAES, 2014):

- Apresenta sílica e alumina que são contaminantes indesejáveis;
- É material de origem natural, portanto com composição variável dependente de sua procedência;
- Para efeitos de aglomerante a quantidade necessária é grande (em torno de 0,5%), causando dificuldades e custos no seu manuseio.

Por fim, a bentonita aumenta a resistência das pelotas de minério de ferro por dois motivos. Primeiramente, pela ação do material coloidal que diminui as distâncias entre partículas e, então aumenta a força de Van der Waals. Segundo, forma uma ligação sólida pelo gel endurecido, que gera resistência das partículas nos pontos de contato (MORAES 2014, *apud* RIPKE 2002).

Umadevi *et al.* (2011) realizaram estudos com pelotas de minério de ferro com basicidade binária variando de 0,08 a 1,15 na intenção de analisar o efeito da adição de calcário (basicidade) nas propriedades microestruturais, físicas e metalúrgicas das pelotas de minério de ferro. Em seu estudo, o índice de tamboramento *tumbler index* (TI) aumentou de 93,15 para 95,38% e o teste de resistência à compressão a frio *Cold Crushing Strength* (CCS) passou de 176 para 264 kgf com o aumento da basicidade binária das pelotas. Enquanto o *Reduction Degradation Index* (RDI) diminuiu inicialmente e, em seguida, aumentou novamente com o aumento da basicidade binária das pelotas (figura 3).

Figura 3 – Influência da basicidade binária no índice de degradação da pelotização.



Fonte: Umadevi *et al.* (2011)

A Figura 3 mostra que a pelota com 2,00% de calcário (0,33 de basicidade binária) apresentou menor RDI em comparação a pelota com 0% e 5,00% a 7,80% de calcário (basicidade binária de 0,08 e 0,78 a 1,15) respectivamente.

O Índice de Desintegração sob Redução (do inglês Reduction Desintegration Index – RDI) de pelotas é um fenômeno indesejável que ocorre a baixas temperaturas durante sua redução no alto-forno. Estudos apontam que a causa primária da desintegração em baixa temperatura seja a transformação cristalina de hematita trigonal em magnetita cúbica. A geração de estresse interno causado pela mudança dimensional do plano, em princípio, resultando em rachaduras no contorno de grão. (DWARAPUDI *et al.*, 2016; FIGUEIREDO, 2018).

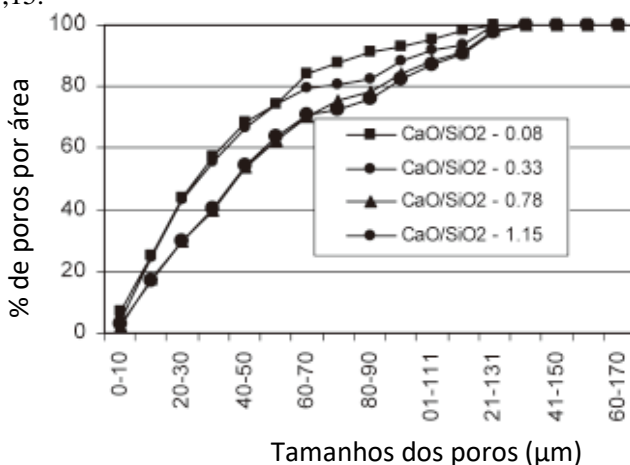
Algumas propriedades das pelotas úmidas (tabela 1), tamanho e densidade dos poros (figuras 4 e 5 respectivamente) e microestruturas/fase mineralogia (tabela 2), foram levados em consideração nesse trabalho.

Tabela 1 – Propriedades das pelotas úmidas.

Descrição	Basicidade binária (CaO/SiO ₂)			
	00,8	0,33	0,78	1,15
Índice (%) de carbono nas pelotas	1,10	1,10	1,10	1,10
Índice (%) de umidade das pelotas	8,5	8,5	8,5	8,5
Índice de queda	14,1	14,3	12,2	11,2
Resistência à compressão Kg/pelota	3,0	2,9	2,1	2,0

Fonte: Umadevi *et al.* (2011).

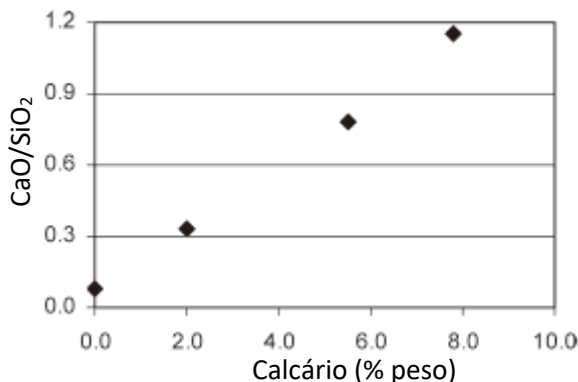
Figura 4 – Relação dos tamanhos dos poros com basicidade binária entre 0,08 a 1,15.



Fonte: Umadevi *et al.* (2011)

A figura 5 mostra a influência da adição de calcário na basicidade binária das pelotas.

Figura 5 – Influência da adição de calcário na basicidade binária das pelotas.



Fonte: Umadevi *et al.* (2011)

A basicidade binária das pelotas aumentou com o aumento da adição de calcário. O teor total de ferro da pelota diminuiu e a sílica aumentou com o aumento da basicidade binária. A basicidade binária das pelotas não demonstrou qualquer influência significativa no teor de FeO nas pelotas na faixa de basicidade de 0,33 a 1,15.

Tabela 2 – Composição química e fase mineralógica encontrada.

Fases	Basicidade (CaO/SiO ₂)	Massa (%)				
		Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Hematita	0,08-0,15	97,71	1,30	0,92	0,07	-
Magnetita	0,08-0,15	96,98 (Fe ₃ O ₄)	0,00	1,99	0,56	0,00
Ferrita de cálcio	0,78 - 0,15	81,05	4,86	1,20	12,50	0,39
	0,33	28,00	41,28	5,25	24,72	0,75
Escória	0,78	14,00	39,00	4,00	42,92	0,08
	1,15	25,60	24,85	4,25	44,45	0,85

Fonte: Umadevi *et al.* (2011)

As pelotas com basicidade binária na faixa de 0,33 a 0,78 se mostraram com boas propriedades físicas e metalúrgicas devido às fases de ligação presentes na pelota. Pelota com basicidade binária 0,33 mostraram índices superiores em comparação às pelotas com basicidade

0,78. Portanto os autores determinaram como valor ideal para o desempenho do alto-forno as pelotas com basicidade binária de 0,33.

Iljana *et al.* (2015) analisaram o efeito da adição de calcário sobre as propriedades metalúrgicas das pelotas (redutibilidade, inchamento, fissuração, temperatura de amolecimento, desintegração de baixa temperatura e resistência a compressão à frio). Os autores afirmam que para produzir pelotas com melhores características físico-químicas são necessários alguns aditivos. Entre eles está o calcário sendo o fundente mais utilizado. Os testes obtiveram os seguintes resultados:

- A adição de calcário aumentou a redutibilidade das pelotas por influenciar na porosidade das pelotas;
- O inchamento e a fissuração das pelotas durante a redução aumentaram ligeiramente quando o calcário foi adicionado;
- No teste de amolecimento as pelotas com adição de fundentes tiveram um maior grau de redução em comparação com os sem adição, embora o amolecimento tenha começado a uma temperatura mais baixa com as pelotas que receberam calcário.
- A adição de calcário diminuiu ligeiramente a resistência à compressão a frio das pelotas ácidas e aumentou a formação de finos no estágio de redução de hematita para magnetita.

Fonseca (2004) mencionou que adição de calcário fornece óxido de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) necessários ao processo de endurecimento da pelota. O CaO é essencial na formação físico/química proporcionando um fortalecimento das ligações entre os grãos de minério em temperaturas mais baixas. O MgO melhora as propriedades das pelotas durante o processo de redução pela formação de escórias com ponto de fusão mais elevados.

Dwarapudi *et al.* (2012) estudaram o efeito da adição de magnesita para aumentar o teor de MgO na microestrutura durante a sinterização das pelotas. Testes de compressão a frio, inchamento, índice de redução, índice de tamboramento e área superficial foram realizados com pelotas com diferentes teores de MgO (0 a 3%), e os resultados obtidos foram:

- A adição de magnesita, resultou na formação de magnésio ferrita nas pelotas queimadas.
- Todas as pelotas apresentaram o índice de resistência a compressão dentro do limite aceitos para alto-forno. Porém, quanto maior o teor de MgO, menor foi a resistência, devido ao aumento na formação de silicato.

- A adição de MgO reduziu a tendência ao inchamento das pelotas, devido à formação de escória de alto ponto de fusão que dá força de ligação suficiente as tensões de redução.
- A adição MgO melhorou a redutibilidade das pelotas, especialmente entre 0,5 a 1,5% de MgO. Formação de menos quantidade de escórias líquido devido à presença de MgO pode ser atribuída a esta melhora.
- Na 1,0 a 1,5% de teor de MgO, as pelotas queimadas exibiram propriedades ótimas para desempenho metalúrgico.

Eisele e Kawatra (2003) realizaram estudos sobre aglomerantes que possam ser usados no processo de pelletização de minério de ferro, entre eles a uréia, silicato de sódio, sulfato ferroso, bentonita, cal hidratado, cal não hidratado, calcário e a dolomita. Os autores destacam a bentonita como sendo o aglomerante dominante para esta aplicação, pois nenhum outro aditivo utilizado como aglomerante foi capaz de igualar o custo-benefício podendo ser aplicada em uma ampla variedade de minério.

3.1.2. Tratamento térmico

Na 2ª parte do processo de produção de pelotas, conhecida como tratamento térmico, ocorre o endurecimento das mesmas. As pelotas cruas são depositadas no forno de tratamento térmico, para obter as propriedades físicas, mecânicas e metalúrgicas, para que possam resistir às operações de manuseio e transporte e ainda suportar as pressões e aos choques térmicos no processo de redução.

Dentro do forno as pelotas passam pelas etapas de a) secagem (ascendente e descendente), b) pré-queima, c) queima e d) resfriamento. (COSTA, 2008; FONSECA, 2004; UMADEVI, 2011).

- a) A etapa de secagem caracteriza-se pela retirada da água contida no interior e na camada mais externa da pelota utilizando gases ascendente e descendente respectivamente.
- b) No pré-aquecimento, pelotas são aquecidas a cerca de 500 a 1000°C por fluxo descendente que corre através do leito e o gás quente é reciclado a partir da zona de resfriamento e durante esta etapa as pelotas são completamente secas, e reações com a remoção de umidade combinado com a liberação de carbonatos faz com que ocorra transformação de hematita em óxido de ferro (UMADEVI, 2011).
- c) Na etapa de queima as pelotas passam por um fluxo gasoso descendente com temperaturas maiores que as etapas anteriores uma vez que sua perda por calcinação (PPC) é muito superior as demais.

Nesta etapa de aquecimento a temperatura aproxima-se de 1300 °C (COSTA, 2008).

- d) Ao fim da queima, as pelotas passam pela etapa de resfriamento a seco. O fluxo é ascendente em temperatura ambiente, e é aplicado até que as pelotas atinjam uma temperatura que seja possível o seu manuseio.

3.2 RESÍDUO DE MÁRMORE

De acordo com Ribeiro, Rodriguez e Carvalho (2017), durante o processo de corte e lapidação de rochas ornamentais, são gerados de 30-35% de resíduos. Dados da Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais (ABIROCHAS, 2018) mostram que a produção brasileira de rochas ornamentais foi de 9.240.000 toneladas e que o total de rejeitos de processamento foi de 3.368.400 toneladas, o que representa um percentual de aproximadamente 36% de resíduos gerados. Ainda segundo a ABIROCHAS, a produção brasileira de mármore e travertino foi de 2 milhões de toneladas em 2017. Levando-se em consideração o percentual de resíduos gerado, pode-se estimar que a geração de resíduo no processo de exploração de mármore foi de 720.000 toneladas de resíduo.

O mármore é uma rocha carbonácea contendo principalmente cálcio e magnésio, portanto, seu resíduo apresenta os mesmos constituintes do calcário utilizado na confecção das pelotas. Os trabalhos de Kore e Vyas, (2016) e Singh, Srivastava e Bhunia (2017) destacam as composições químicas do resíduo de mármore (tabela 3).

Tabela 3 – Composições químicas típicas do resíduo de mármore.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Perda ao fogo
3,86	4,62	0,78	28,63	16,9	43,3
3,75	-	0,13	33,12	17,91	45,07

Fonte: Kore e Vyas, (2016); Singh, Srivastava e Bhunia (2017)

Segundo Yeşilay, Çakı e Ergun (2017), as principais fases encontradas nos resíduos de mármore são a calcita (CaCO₃) e dolomita CaMg (CO₃)₂, os mesmos componentes encontrados no calcário.

Com relação à análise de tamanho de partícula, Ashish (2018) referiram que 90% das partículas do resíduo de mármore são menores do que 200 µm. Outro estudo indicou que d(0,1) de 1,925 e d(0,9) de 76,925 µm (YEŞİLAY; ÇAKI; ERGUN, 2017). Estas características sugerem também a possibilidade de utilizar este resíduo como insumo no processo

de pelotização de minério de ferro, já que o tamanho granulométrico é menor do que 150 μm .

Desta forma, o resíduo de mármore apresenta um potencial para sua utilização no processo de pelotização, por apresentar tanto características químicas (predominantemente composto por cálcio e magnésio) e granulometria abaixo de 150 μm .

3.3 INVESTIGAÇÕES CINÉTICAS

A investigação cinética é uma importante ferramenta, uma vez que podem ser determinadas as velocidades de reação e os parâmetros cinéticos, como por exemplo, energias de ativação, coeficiente pré-exponencial e ordem de reação. Além disso, com o estudo cinético, podem ser obtidos os mecanismos que estão envolvidos numa reação, incluindo o reconhecimento dos mecanismos controladores (RESTIVO, 2003). Desta forma, reatores e processos podem ser dimensionados a partir destes dados.

Atkins e Paula (2009) definem energia de ativação como a energia cinética mínima que o reagente deve ter para formar o produto.

Algumas técnicas são bastantes empregadas no estudo de investigação cinética, principalmente as que utilizam isotermas. Uma destas técnicas é a descrita nos trabalhos de Sorensen (1981, 1992), que trabalha com isotermas durante a evolução da reação. Esta técnica é conhecida como *Stepwise Isothermal Analysis* (SIA), onde a programação de aquecimento é controlada pela taxa da reação (CARR; GALWEY, 1984). Uma variação desta técnica é a *Forced Stepwise Isothermal Analysis* (FSIA), onde o programador é quem define o tempo e a temperatura de cada patamar. Uma das vantagens desta técnica é que as investigações cinéticas são realizadas em isotermas, o que torna a análise mais confiável (PÉREZ-MAQUEDA, ORTEGA, CRIADO, 1996).

A investigação cinética pode ser efetuada pelo método diferencial ou pelo método integral (CHEN *et al.*, 1998; LIN, LIU, CHEN, 1999). O método diferencial é descrito pela equação 1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad \text{Equação 1}$$

O método integral é descrito pela equação 2:

$$g(\alpha) = k \cdot t \quad \text{Equação 2}$$

Sendo $g(\alpha)$ descrita pela equação 3:

$$g(\alpha) = \int \frac{1 \cdot d\alpha}{f(\alpha)} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

α é a fração reagida.

t é o tempo.

k é a constante de velocidade que obedece a lei de Arrhenius, descrita pela equação 4:

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde

A é o coeficiente pré-exponencial;

Ea é a energia de ativação para a reação;

R é a constante dos gases;

T é a temperatura absoluta.

A redução de óxidos de ferro por CO é uma reação heterogênea do tipo sólido-gás, onde diferentes mecanismos são mencionados, entre os quais se podem citar (HUSUM, SØRENSEN, 1987; KHAWAM, FLANAGAN, 2006; PÉREZ-MAQUEDA, ORTEGA, CRIADO, 1996):

- Transferência de massa por convecção do reagente gasoso do fluxo para a pelota;
- Difusão dos reagentes gasosos através da camada sólida porosa;
- Reação química com o reagente sólido na interface de reação;
- Difusão do produto para fora da superfície de reação através da camada sólida porosa;
- Transferência de massa do produto por convecção através do filme de gás em torno da pelota sólida no fluxo de gás.

Cada uma dessas etapas supracitadas tem sua própria cinética e pode limitar ou ajudar a limitar a taxa global de redução. A tabela 4 apresenta os principais modelos matemáticos para o método diferencial e integral para reações do tipo gás-sólido.

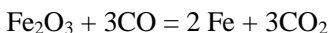
Tabela 4 – Sugestões matemáticas para modelamento cinético para reações heterogêneas do tipo gás-sólido

Mecanismo	Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Reação controlada por limite de fases	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$\frac{-1}{2(1-\alpha)^{1/2}}$
Reação controlada por limite de fases	R3	$(1-\alpha)^{1/3}$	$\frac{-2}{3(1-\alpha)^{1/3}}$
Difusão unidimensional	D1	$\frac{1}{\alpha}$	$\frac{\alpha^2}{2}$
Difusão bidimensional	D2	$\frac{1}{-\ln(1-\alpha)}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
Difusão tridimensional (equação de Jander)	D3	$\frac{(1-\alpha)^{2/3}}{1 - (1-\alpha)^{1/3}}$	$3/2[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
Difusão tridimensional (equação de Ginstling-Brounshtein)	D4	$\frac{1}{[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]}$	$3/2[(1 - 2/3 \alpha) - (1-\alpha)^{2/3}]$
Crescimento de núcleo bidimensional	A2	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Crescimento de núcleo tridimensional	A3	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$3[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$

Fonte: Junca (2014).

3.3.1 Cinética de redução de óxidos de ferro

O conceito de redução está diretamente relacionado com a remoção de oxigênio presente no minério de ferro. A reação global de redução sólido/gás de minério de ferro por CO pode ser escrita de forma simples (equação 5).



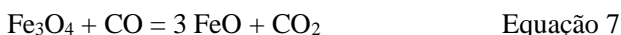
Equação 5

Entretanto, as reações envolvidas nesse processo são representadas pelas transições (equações 6, 7 e 8) do grau de redução do minério de ferro, passando do mais alto nível de oxidação (hematita) até atingir seu grau final, ferro metálico. (LONGBOTTOM, KOLBEINSEN, 2008; ROCHA, 2017; Xu *et al.* 2018).

A primeira etapa é a passagem da hematita para magnetita, que é descrita pela equação 6, utilizando CO como gás redutor.



Em seguida a redução é a transformação da magnetita para wustita (equação 7).

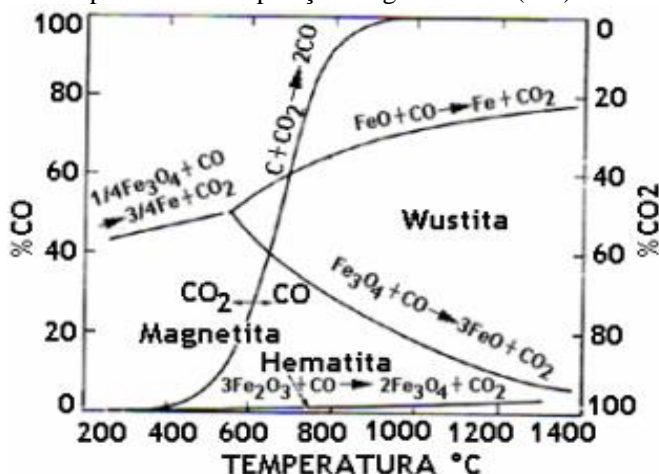


Por fim, a redução da wustita para ferro metálico (equação 8).



O diagrama de Chaudron (Figura 6) mostra que existem diferentes reduções que podem ocorrer em relação à variação de temperaturas entre os óxidos de ferro.

Figura 6 – Diagrama de Chaudron para a estabilidade das fases em função da temperatura e composição de gás redutor (CO).



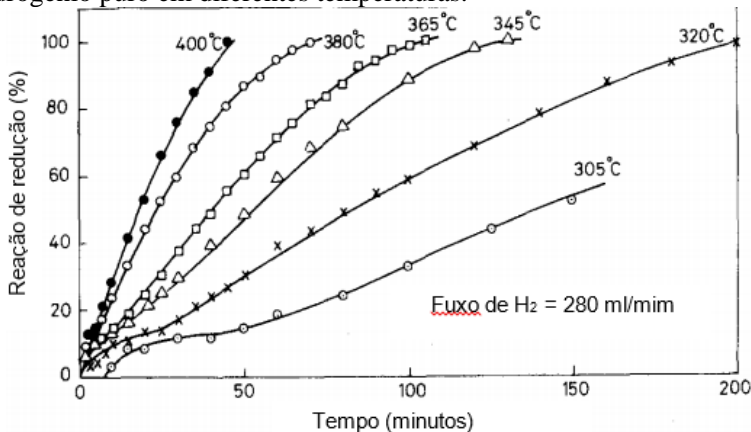
Fonte: Esguerra *et al.* (2019)

Segundo Esguerra *et al.* (2019), a redução de óxido de ferro utilizando gás redutor CO se torna efetiva apenas em temperaturas superiores a 700 °C. O processo de redução é inicialmente controlado pela reação na superfície da partícula de óxido, em seguida, o mecanismo de difusão. Segundo os autores, a energia de ativação do processo depende da pressão, temperatura, natureza e morfologia do óxido do agente de redução. O diagrama também mostra que a wustita somente é estável para temperatura acima de 560 °C.

Assim, diversos mecanismos são descritos para a reação de redução, bem como diferentes valores de energia de ativação;

Sastri, Viswanath e Viswanathan (1982) realizaram a redução de hematita para ferro por hidrogênio puro. Neste trabalho, os autores utilizaram um fluxo de 280 mL/minuto para uma faixa de temperatura de 305 - 400 °C (figura 7).

Figura 7 – Porcentagem de redução Fe_2O_3 em função do tempo por hidrogênio puro em diferentes temperaturas.

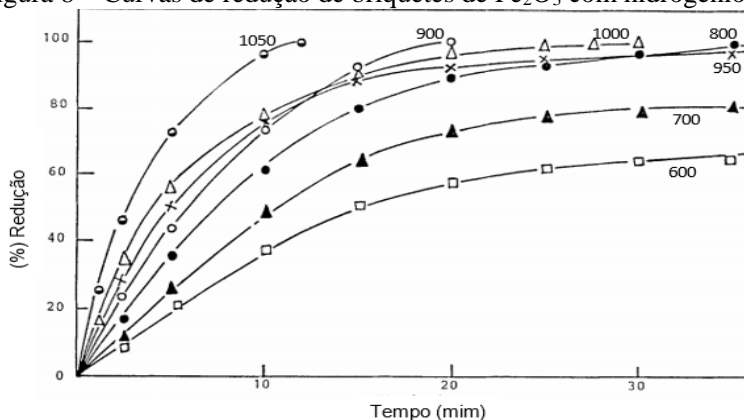


Fonte: Sastri, Viswanath e Viswanathan (1982)

Ainda segundo os autores, a reação de redução de Fe_2O_3 para Fe foi controlada por limite de fases (R3) e que a reação de redução de Fe_3O_4 para Fe foi a mais lenta.

O estudo feito por EL-Gassy (1986) realizou a redução de briquetes de óxidos de ferro (Fe_2O_3) no intervalo de temperaturas entre 600 à 1050 °C com hidrogênio puro. Os testes de redução são apresentados na figura 8.

Figura 8 – Curvas de redução de briquetes de Fe_2O_3 com hidrogênio.



Fonte: El- Geassy. (1986)

Pode-se observar na figura 8 que o aumento da taxa de redução tem relação direta com aumento da temperatura nos estágios iniciais de redução. Este comportamento era esperado, já que os princípios básicos da termodinâmica química e da cinética e as leis fundamentais da difusão preveem que a taxa de redução do óxido de ferro deve aumentar com a temperatura (EL- GEASSY, 1986).

No entanto, em um determinado intervalo de tempo, a redução de 900 °C é maior do que a 950 °C e 1000 °C. O autor justifica esta diminuição na taxa de redução devido à transformação de ferro metálico (α - γ) e/ou sinterização da fase de ferro.

Weiss *et al.* (2011) investigaram as alterações estruturais e morfológicas, tais como, porosidade, área superficial específica e diâmetros médios dos poros. O mesmo salienta que sob uma temperatura de 700 °C ocorreu um decréscimo na porosidade e na área superficial das partículas com relação às temperaturas inferiores. Este comportamento pode ser explicado pela alta quantidade de magnetita restante, podendo formar uma camada ao redor das partículas. Para tanto exatamente os mesmos fenômenos foram encontrados nas temperaturas superiores.

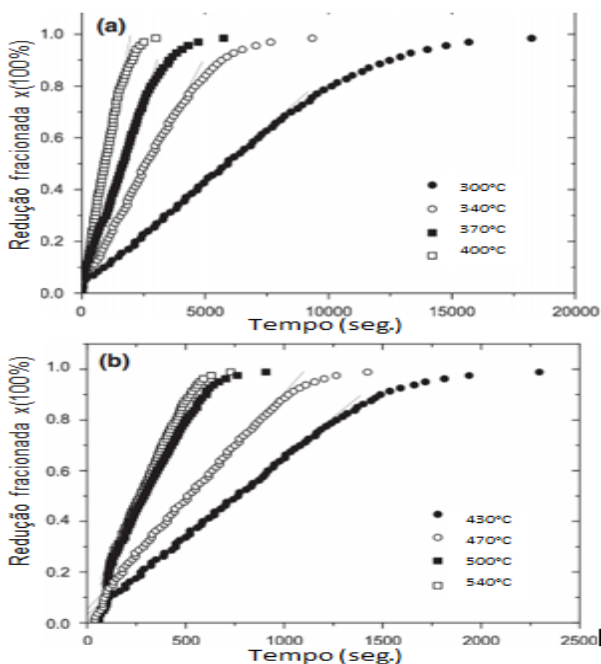
Junca (2014) estudou a redução de poeira de aciaria LD, elétrica e ferrita de zinco utilizando duas composições diferentes de gases redutores. O primeiro gás composto por 90% Ar com 10% H_2 , já o segundo utilizando-se a primeira composição de gás mais CO, na proporção de (75% de H_2 e 25% de CO), com temperaturas variando entre 550 - 1000 °C. O autor observou que partir de 900 °C somente as funções

D2, D3 e D4 (difusão) apresentaram linearidade, portanto, sendo estas funções possíveis controladoras entre 900 a 1000 °C.

Lee *et al.* (2014), realizaram o estudo cinético de redução de pó de Fe_2O_3 com hidrogênio com temperaturas no intervalo de 300 a 540 °C. utilizando o hidrogênio como gás redutor com fluxo constante de 0,3 mL/minutos

As curvas de redução para Fe_2O_3 representadas na (figura 9) (a) e (b) tem a redução fracionada definida como a relação da perda de massa instantânea (Δ_m), para a massa final (Δ_{m0}), isto é, $X = \Delta_m / \Delta_{m0}$.

Figura 9 – (a) Redução de Fe_2O_3 por hidrogênio nas temperaturas 300 °C, 340 °C, 370 °C e 400 °C; (b) Redução de Fe_2O_3 por hidrogênio nas temperaturas 430 °C, 470 °C, 500 °C e 540 °C.



Fonte: Lee *et al.* (2014)

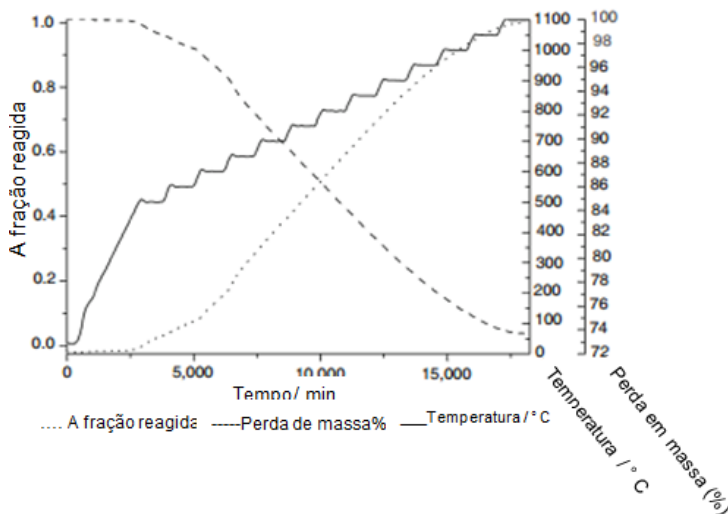
A maioria dos valores da redução revela um ligeiro desvio na linearidade no início da redução. Isso é mais visível para o gráfico com faixa de temperatura de até 400 °C (figura 8 (a)).

Os autores justificam estes desvios iniciais como consequência do período de incubação e efeitos de aquecimento. O intervalo de incubação

é seguido por um período de crescimento contínuo dos núcleos de ferro formados no intervalo de incubação.

Junca *et al.* (2015a) realizaram um trabalho com objetivo de analisar a cinética de redução de pelotas feitas com poeira de aciaria LD, utilizando como gás redutor uma mistura de 75% de hidrogênio (H_2) e 25% de CO sob fluxo de 200 mL/minutos entre as temperaturas de 500 – 1000 °C, conforme mostra a figura 10.

Figura 10 – Análise termogravimétrica com grânulos feitos de pó de forno de oxigênio básico usando gás natural como agente de redução.



Fonte: Junca *et al.* (2015a).

Os autores salientam que o principal componente a poeira de aciaria LD foi o ferro (46,9%), contida principalmente em fases de magnetita, wustita e ferro metálico. Além disso, observou-se que a redução ocorreu em duas etapas, 700 - 850 °C e 900 - 1000 °C. Em ambas as etapas, as reduções foram controladas por difusão. Na primeira etapa, o mecanismo de controle foi à difusão porosa pela equação D1, ou seja, por mecanismo unidimensional, obtendo uma energia de ativação aparente de 55,7 kJ/mol. Na segunda etapa, as equações D2 e D3 foram descritas como sendo os mecanismos controladores, onde a energia de ativação foi de 93,1 kJ/mol

A tabela 5 apresenta uma compilação dos resultados de diversos trabalhos sobre o tema proposto.

Tabela 5 – Compilação dos valores de energia de ativação, mecanismos controladores, gás redutor utilizado e faixa de temperatura para a redução de óxidos de ferro.

Referência	Energia de ativação kJ/mol	Matéria prima	Gás redutor	Temperatura °C	Mecanismo controlador
Nasr e Plucknett (2014)	215	Fe ₂ O ₃ para Fe ₃ O ₄	CH ₄	800-950	Limite de fase
Monazam <i>et al.</i> (2014)	19	Fe ₂ O ₃ para FeO	CO	750-900	Limite de fase
Junca <i>et al.</i> (2015a)	55,7	Fe ₃ O ₄ para Fe	CO	700-850	Difusão
	93,1			900-1000	
Mei <i>et al.</i> (2018)	270	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	CO	400-500	Nucleação e crescimento
	131				Difusão 2D
Peña <i>et al.</i> (2006)	115,62	Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄	H ₂	Não isotérmico	Núcleo encolhido
	179,52	Fe ₃ O ₄ -Fe			Nucleação de Avrami
Moon <i>et al.</i> (1998)	19,8-42,15	Fe ₂ O ₃ -FeO	CO-H ₂	800-950	Reação química/ difusão
Mendiara <i>et al.</i> (2019)	81	Minério de ferro	H ₂	800-1000	Reação química/ difusão
	76		CO		Difusão
	257		CH ₄		Reação química/ difusão

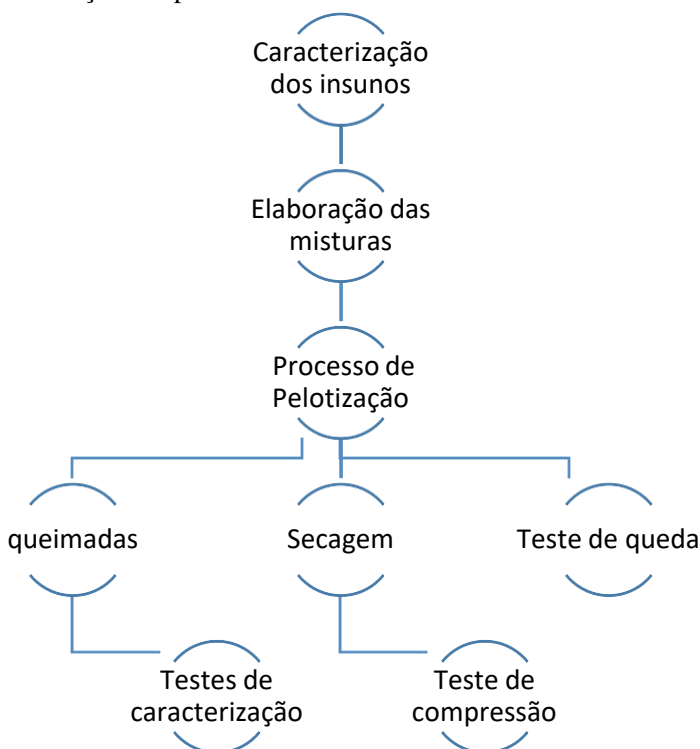
Fonte: Autor

Pode-se notar que a energia de ativação para a redução de óxidos de ferro variou entre 19 a 257,0 kJ/mol. Além disso, os mecanismos controladores também variaram de acordo com as condições experimentais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para confecção das pelotas foram utilizados além do minério de ferro, resíduos de mármore, bentonita e o carvão mineral. O minério de ferro foi fornecido pela empresa TECNORED Desenvolvimento Tecnológico S.A, de Pindamonhangaba – SP. O resíduo de mármore foi fornecido por uma empresa de Cachoeiro do Itapemirim-ES, a bentonita foi fornecida por uma empresa da região sul de Santa. O procedimento experimental deste trabalho pode ser visto na figura 11.

Figura 11 – Fluxograma com a metodologia utilizada para confecção e caracterização das pelotas.



Fonte: Autor

4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS INSUMOS

Para a caracterização dos insumos foi feita as análises químicas via ICP-OES, análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA/TG), análise química por fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX).

A composição química do minério de ferro (tabela 6) foi fornecida pela empresa que forneceu o material.

Tabela 6 – Composição química do minério de ferro.

Componentes	Minério de ferro
Al ₂ O ₃	0,73
CaO	0,07
Fe total	65,39
FeO	1,3
MnO	0,08
MgO	0,08
K ₂ O	0,01
Na ₂ O	0,01
SiO ₂	1,86

Fonte: TECNORED

4.1.1 Preparação dos insumos

O resíduo de mármore, passou por uma secagem na estufa Servitech CT 035/3 à 105°C por 24 horas. Em seguida, foi realizado o quarteamento pelo método de pilhas alongadas (figura 12) para obtenção de amostras homogêneas de aproximadamente 50 g para realizar a caracterização (análise química, difração de Raio-X, análise granulométrica, termogravimetria e BET).

Figura 12 – Quarteamento do pó de mármore em uma bancada.



Fonte: Autor

O carvão mineral passou pelo moinho gira-jarros Certech CT240, com a finalidade diminuir a sua granulometria ($< 150 \mu\text{m}$). Determinou-se também a percentagem de carbono fixo, cinzas e materiais voláteis do carvão. Para isso, uma amostra de 2 g de carvão mineral da região sul de Santa Catarina foi colocada em uma termobalança Netzsch, modelo STA 449, Jupiter. Inicialmente, a amostra foi submetida a um aquecimento até 1000°C , a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ em uma atmosfera de $50 \text{ mL}/\text{minuto}$ de nitrogênio. Nesta etapa, a perda de massa se refere aos materiais voláteis. Com o fim deste procedimento, a amostra foi resfriada (sob nitrogênio) até a temperatura ambiente. Em seguida, a massa restante no cadinho foi submetida a um novo aquecimento (até 1000°C a $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$) com ar sintético com um fluxo de $50 \text{ mL}/\text{minuto}$. Nesta etapa, a perda de massa foi referente à queima do carbono contido na amostra, o seja, o carbono fixo. A massa restante no cadinho foi o teor de cinzas do carvão mineral utilizado.

4.1.2 Análises químicas (ICP-OES)

As análises de composição química realizadas na bentonita, no calcário e nas cinzas do carvão mineral foi determinada por emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), na intenção de quantificar os elementos presentes na amostra. A sílica foi quantificada pelo método de calorimetria e a perda ao fogo por gravimetria, até a temperatura de 1000°C .

4.1.3 Difração de raios-x (DRX)

Com o intuito de caracterizar as fases presentes no minério do ferro, resíduo de mármore, calcário e nas cinzas do carvão mineral, foram separadas amostras representativas de cada insumo para serem submetidos à difração de raio-X com o equipamento *Shimadzu Lab X XRD-6000* com radiação cobre (CU) com $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). As análises foram realizadas entre 3 e 80 °C, com passos de 0,02 °C a cada 5 segundos.

4.1.4 Análise granulométrica

Está análise foi realizada com a técnica de dispersão a laser com o equipamento utilizado foi o CILAS 1064 – *Laser Particle Size Analyzer*. Foi utilizando poliacrilato de sódio como agente dispersor e água como meio líquido. As granulometrias analisadas foram do calcário, minério de ferro e o resíduo de mármore.

4.2 PELOTIZAÇÃO

4.2.1 Homogeneização dos insumos

Após a caracterização, foram realizados cálculos de balanço de massa, com o intuito de produzir 10 diferentes misturas (tabela 7) com variações nos teores de bentonita (0,5 a 0,7%), carbono fixo (0,5 a 1,1%) e basicidade binária (CaO/SiO_2) (0,1 a 0,5) de modo a determinar a proporção dos insumos para a produção das pelotas.

Como parâmetro e base de referência, os resultados foram comparados com os resultados obtidos pelas pelotas produzidas com a composição de 0,3 de basicidade binária (obtida com uso de calcário dolomítico), 1,1% de carbono fixo e 0,7% de bentonita (UMADEVI *et al.* 2011). Esta mistura foi denominada $\text{Ba}_{0,3}\text{C}_{1,1}\text{Be}_{0,7}$ (ref.).

Tabela 7 – Composição de misturas para produzir as pelotas de minério de ferro.

Misturas	Basicidade binária	C _{fixo} (%)	Bentonita (%)
Ba _{0,3} -C _{1,1} -Be _{0,7} (Ref.)	0,3	1,1	0,7
Ba _{0,15} -C _{0,5} -Be _{0,5}	0,1	0,5	0,5
Ba _{0,15} -C _{0,5} -Be _{0,7}	0,1	0,5	0,7
Ba _{0,15} -C _{1,1} -Be _{0,5}	0,1	1,1	0,5
Ba _{0,15} -C _{1,1} -Be _{0,7}	0,1	1,1	0,7
Ba _{0,45} -C _{0,5} -Be _{0,5}	0,5	0,5	0,5
Ba _{0,45} -C _{0,5} -Be _{0,7}	0,5	0,5	0,7
Ba _{0,45} -C _{1,1} -Be _{0,5}	0,5	1,1	0,5
Ba _{0,45} -C _{1,1} -Be _{0,7}	0,5	1,1	0,7
Ba _{0,3} -C _{0,8} -Be _{0,6}	0,3	0,8	0,6
Ba _{0,3} -C _{0,8} -Be _{0,6}	0,3	0,8	0,6

Fonte: Autor

Com os cálculos de balanço de massas, os insumos foram pesados em uma balança analítica de duas casas de precisão da marca/modelo MARTE/Lc. Em seguida foi realizada a homogeneização das misturas, sendo utilizado um misturador mecânico EMIC AG-5, com velocidade de rotação de 140 ± 5 rpm e movimento planetário de 62 ± 5 rpm, regulado segundo as normas NBR 7215, durante 30 minutos.

A tabela 8 mostra a composição química de misturas obtidas através de balanço de massa a partir das composições químicas das matérias-primas.

Tabela 8 – Composição química das misturas utilizadas na produção das pelotas de minério de ferro.

Misturas	Componentes (%)								
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	FeO
Ba _{0.3} -C _{1.1} -Be _{0.7} (Ref.)	0.95	0.92	93.26	0.08	0.14	0.05	0.17	3.06	1.23
Ba _{0.15} -C _{0.5} -Be _{0.5}	0.84	0.37	94.67	0.08	0.14	0.03	0.12	2.48	1.27
Ba _{0.15} -C _{0.5} -Be _{0.7}	0.85	0.39	94.51	0.08	0.14	0.03	0.16	2.58	1.27
Ba _{0.15} -C _{1.1} -Be _{0.5}	0.94	0.44	94.05	0.08	0.12	0.04	0.13	2.93	1.25
Ba _{0.15} -C _{1.1} -Be _{0.7}	0.95	0.45	93.89	0.08	0.12	0.05	0.17	3.03	1.25
Ba _{0.45} -C _{0.5} -Be _{0.5}	0.83	1.15	93.62	0.08	0.39	0.03	0.12	2.55	1.25
Ba _{0.45} -C _{0.5} -Be _{0.7}	0.84	1.19	93.42	0.08	0.4	0.03	0.16	2.64	1.24
Ba _{0.45} -C _{1.1} -Be _{0.5}	0.93	1.35	92.81	0.08	0.42	0.05	0.13	3.01	1.22
Ba _{0.45} -C _{1.1} -Be _{0.7}	0.94	1.4	92.61	0.08	0.43	0.05	0.17	3.1	1.22
Ba _{0.3} -C _{0.8} -Be _{0.6}	0.89	0.84	93.7	0.08	0.27	0.04	0.14	2.79	1.22

Fonte: Autor

Pode-se ver na tabela 8 que as misturas que contenham resíduos de mármore, o teor de Fe_2O_3 fica entre 92,61% e 94,67% para as misturas $\text{Ba}_{0,45}\text{-C}_{1,1}\text{-Be}_{0,7}$ e $\text{Ba}_{0,15}\text{-C}_{0,5}\text{-Be}_{0,5}$, respectivamente. A mistura da referência (contendo calcário) tem um teor de Fe_2O_3 de 93,26%. Isso indica que a substituição de calcário por resíduos de mármore não altera significativamente o teor de ferro das pelotas.

4.2.2 Processos de pelletização

As pelotas foram produzidas em disco pelletizador com diâmetro de 60 cm e 15 cm de profundidade, modelo Metal Porto (figura 13), regulado com 50° de inclinação e uma rotação de 30 rpm. Antes de serem levadas ao disco pelletizador, as misturas foram umedecidas com água até um teor de 9%.

Figura 13 – Disco pelletizador do laboratório I-dt no I-Parque UNESC.



Fonte: Autor

Durante o processo de formação das pelotas, conforme a necessidade foi adicionada água com auxílio de um borrifador.

À medida que as pelotas foram se formando, as mesmas foram removidas e classificadas com auxílio de peneiras de 8 e 16 mm. As pelotas acima de 16 mm foram fragmentadas para serem reutilizadas como material para aglomeração de novas pelotas. Pelotas menores que 8 mm foram recolocadas no disco para crescerem. Desta forma, foram obtidas apenas pelotas entre 8 - 16 mm.

Em seguida, 10 pelotas úmidas isentas de trincas foram encaminhadas para o teste de resistência a quedas, outras 10 pelotas foram secas para realização da resistência mecânica e, por fim, o restante das pelotas foram encaminhadas para a etapa de queima.

4.2.3 Secagem de pelotas

Nesta etapa, o lote contendo 10 pelotas foi inserida em uma estufa Servitech CT 035/3, sendo mantidas por 24 horas em uma temperatura constante de 105 °C.

4.2.4 Queima de pelotas

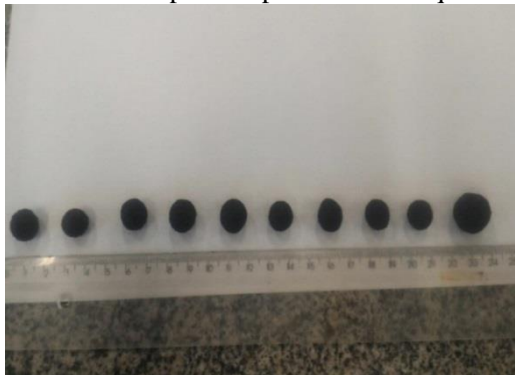
As pelotas separadas para queima foram levadas a um forno mufla queima rápida Fortelab 011-2011, sendo aquecidas até a temperatura de 1300 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, sendo mantidas por 10 minutos na temperatura máxima. Em seguida, o forno foi desligado e as pelotas foram resfriadas junto com o forno.

4.3 DETERMINAÇÕES DAS PROPRIEDADES FÍSICA/QUÍMICA DAS PELOTAS

4.3.1 Testes de resistência à queda

Ao fim de cada pelotização, foram separadas 10 pelotas (figura 14) verdes sem qualquer dano aparente a fim de realizar o teste de queda.

Figura 14 – Pelotas cruas separadas para o teste de queda.



Fonte: Autor

O teste consistiu em soltar uma pelota de cada vez em queda livre de uma altura de 45 cm até uma superfície plana, repetidas vezes até que a pelota apresentasse alguma trinca. Foi registrada a quantidade de vezes que cada pelota suportou e posteriormente foi feita uma média aritmética para obter o valor médio da resistência a quedas das pelotas verdes.

4.3.2 Teste de tamboramento

O teste de tamboramento foi adaptado da norma ISO 3271 - *Determination of Tumble Strength* de modo que a rotação e a velocidade angular do jarro sejam proporcionalmente equivalentes. Para esse teste, foi utilizado um moinho gira-jarros Certech CT 240, com um jarro de 18 cm de diâmetro, 28 cm de profundidade e capacidade de 5 litros. As pelotas queimadas separadas para o teste foram pesadas, sendo, em seguida, depositadas no jarro e submetidas a 200 rotações, aplicadas à velocidade de giro constante de 1,31 m/s. Ao fim de cada teste, as pelotas foram peneiradas em uma peneira de 5 mm para separá-las dos finos. O índice de tamboramento é o valor passante na peneira.

4.3.3 Teste de resistência à compressão

O teste de resistência à compressão das pelotas foi realizado com 10 pelotas secas e 10 pelotas queimadas de cada mistura, todas com diâmetro entre 8 - 16 mm sem rachadura aparente. O teste foi realizado em uma máquina universal de ensaios EMIC 100kN, modelo DL 10000 (figura 15), com o certificado de calibração 0167/17 industrial. A velocidade de deslocamento de 15 mm/minuto, com uma célula de carga de 10 kgf para as pelotas secas e 1000 kgf para as queimadas.

Figura 15 – Máquina universal de ensaios mecânicos utilizada nos testes de resistência à compressão das pelotas.



Fonte: Autor

4.3.4 Índice de porosidade

Para indicar a porosidade das pelotas, foram separadas amostras com 20 unidades de pelotas queimadas de cada composição, todas entre 8-16 mm. Cada amostra de pelota foi lavada com água deionizada e colocada em um béquer, sendo em seguida transferidas para uma estufa a 105 °C por 24 horas para a completa secagem. No fim da secagem, as pelotas foram pesadas e anotadas sua massa inicial (m_1). Em seguida, as pelotas foram colocadas em béquer de vidro, com água deionizada, e encaminhadas para o banho-maria durante 5 horas à 105 °C. Depois de retirada do banho-maria, o excesso de água foi removido com auxílio de papel toalha, sendo em seguida mensurada a massa das pelotas saturadas em água (m_2). O próximo passo foi pesar um balão volumétrico de 500 mL e preenchida com água deionizada até o menisco, para medir a massa (m_3) da água. Por fim, as pelotas foram depositadas no balão volumétrico, e os mesmo completados com água deionizada até o menisco e pesado, obtendo a massa (m_4). O índice de poros foi determinado pela equação 9.

$$P = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_3 + m_2 - m_4)} * 100$$

Equação 9

4.3.5 Simulações termodinâmicas

Foi utilizado o software Thermocalc, com o banco de dados SLAG 3, para determinar as fases formadas durante a etapa de queima para cada mistura. A simulação foi realizada para a temperatura de 1300 °C. Além disso, a porcentagem de Fe_2O_3 foi ignorada na simulação para estudar somente a formação das escórias. Desta forma, os teores dos outros componentes foram recalculados, sendo estes apresentados na tabela 9.

Tabela 9 – Composição química das pelotas de minério de ferro normalizada para obtenção das fases formadas durante a etapa de queima.

	Al_2O_3	CaO	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	SiO_2	FeO
$\text{Ba}_{0,3}\text{-C}_{1,1}\text{-Be}_{0,7}$	14,39	13,94	1,21	2,12	0,76	2,58	46,36	18,64
$\text{Ba}_{0,15}\text{-C}_{0,5}\text{-Be}_{0,5}$	15,76	6,94	1,50	2,63	0,56	2,25	46,53	23,83
$\text{Ba}_{0,15}\text{-C}_{0,5}\text{-Be}_{0,7}$	15,45	7,09	1,45	2,55	0,55	2,91	46,91	23,09
$\text{Ba}_{0,15}\text{-C}_{1,1}\text{-Be}_{0,5}$	15,85	7,42	1,35	2,02	0,67	2,19	49,41	21,08
$\text{Ba}_{0,15}\text{-C}_{1,1}\text{-Be}_{0,7}$	15,57	7,38	1,31	1,97	0,82	2,79	49,67	20,49
$\text{Ba}_{0,45}\text{-C}_{0,5}\text{-Be}_{0,5}$	12,97	17,97	1,25	6,09	0,47	1,88	39,84	19,53
$\text{Ba}_{0,45}\text{-C}_{0,5}\text{-Be}_{0,7}$	12,77	18,09	1,22	6,08	0,46	2,43	40,12	18,84
$\text{Ba}_{0,45}\text{-C}_{1,1}\text{-Be}_{0,5}$	12,93	18,78	1,11	5,84	0,70	1,81	41,86	16,97
$\text{Ba}_{0,45}\text{-C}_{1,1}\text{-Be}_{0,7}$	12,72	18,94	1,08	5,82	0,68	2,30	41,95	16,51
$\text{Ba}_{0,3}\text{-C}_{0,8}\text{-Be}_{0,6}$	14,19	13,40	1,28	4,31	0,64	2,23	44,50	19,46

Fonte: Autor

4.3.6 Caracterizações microestrutural das pelotas

Nesta etapa, as pelotas foram embutidas com resina de cura a frio. Após 24 horas, as amostras foram lixadas até a secção central, com o intuito de se analisar a microestrutura. Para isso, as pelotas foram lixadas (lixa número 80, 220, 400, 600 e 1200 mesh) e polidas com alumina de 1 μm . Em seguida, foram obtidas imagens no microscópio óptico, marca Olympus, modelo BX41RF-LED, com câmera digital acoplada.

4.4 ANÁLISES CINÉTICAS

4.4.1 Análises termogravimétricas

O teste de redutibilidade não seguiu o teste padrão ISO 7215. Os ensaios de análises termogravimétricas foram realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo – USP. Foi utilizada a técnica (FSIA) para obtenção das curvas e parâmetros cinéticos da redução. Nesta técnica, várias isotermas foram programadas durante a realização das análises. O tempo em cada isotérmica foi predefinido pelo operador e não definido pela diminuição da taxa de redução, como é o método tradicional.

As temperaturas foram programadas em intervalo de 50 °C na faixa de entre 700 - 1100 °C. Deste modo, isotermas foram realizadas em 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 e 1100 °C. O tempo para cada isoterma foi de 15 min. Foram investigados os fluxos de gás redutor CO de 50, 100, 150 e 200 mL/minuto. O gás redutor foi alterado para N₂ durante o aquecimento da temperatura ambiente até a primeira isotérmica (700 °C), e entre isotermas consecutivas para que a reação de redução ocorresse apenas nas isotermas. Após o fim da análise, N₂ foi utilizado durante todo o resfriamento visando evitar a oxidação das pelotas.

Estudou-se a redutibilidade das pelotas obtidas pelas misturas Ba_{0,45}-C_{0,5}-Be_{0,5}. Esta composição consiste nas pelotas contendo resíduos de mármore que apresentaram os melhores desempenhos nos testes de queda, tamboramento e resistência à compressão.

Pelotas pesando $2650 \pm 0,2$ mg e $11,5 \pm 0,3$ mm de diâmetro foram utilizados a fim de eliminar o efeito do tamanho de partícula sobre a redutibilidade. As pelotas foram colocadas em um cadinho de alumina na forma de prato em um termobalança (SETSYS Evolution, Setaram instrumentação).

Foi realizado também um teste de redução com uma pelota com 8 mm de diâmetro. Este teste foi feito para investigar o efeito da difusão no processo de redução.

4.4.2 Cálculos cinéticos

Os cálculos cinéticos foram realizados com base nos valores de perda de massa nos testes termogravimétricos.

Os testes foram conduzidos em uma atmosfera redutora de CO sob um fluxo contínuo de 200 mL/minuto. A partir destes dados, foi possível calcular a fração reagida (α) com a equação 10 (LIN, LIU, CHEN, 1999; CHEN, SORENSEN, MENG, PENG, 1998; SINGH, SRIVASTAVA, BHUNIA, 2017).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_f} \quad \text{Equação 10}$$

onde:

α é a fração reagida;

m_0 é a massa inicial da amostra;

m_T é a massa da amostra na temperatura T;

m_f é a massa final da amostra,

Tendo em mãos os valores da fração reagida, foram levantadas as curvas $\frac{d(\alpha)}{dt} \times f(\alpha)$ para as funções citadas pela literatura (tabela 4). Em seguida, foram comparados os valores dos fatores de correlação (R^2) de cada equação. Os cálculos realizados para se chegar à energia de ativação aparente foram:

Reescrevendo a equação 1 citada anteriormente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad \text{Equação 5}$$

Aplicando logaritmo natural na equação 1, tem-se a equação 11:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln k + \ln f(\alpha) \quad \text{Equação 11}$$

A próxima etapa foi levantar as retas para a relação $\ln \frac{d(\alpha)}{dt} \times \ln f(\alpha)$ para todas as funções citadas pela literatura (tabela 4). Os coeficientes lineares obtidos destas retas é o valor de $\ln k$ da equação 11, onde o valor de k obedece à lei de Arrhenius. Reescrevendo a equação 4 para a lei de Arrhenius, tem-se:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Equação 4

Aplicando-se logaritmo natural na equação 4, tem-se a equação 12:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Equação 12

Deste modo, levantando-se a reta para a relação $\ln k \times 1/T$, obtida pela equação 7, e o inverso da temperatura (em Kelvin) de cada patamar, chega-se a relação $-\frac{E_a}{R}$ através do coeficiente angular da reta obtida. Assim, o modelamento cinético foi elaborado adotando os seguintes critérios:

- Comparação dos fatores de correlação (R^2) da relação $d(\alpha)/dt \times f(\alpha)$ em cada patamar para cada função sugerida na literatura;
- Comparação dos fatores de correlação (R^2) das curvas de Arrhenius para as funções escolhidas, visto que este trabalho segue a lei de Arrhenius;
- Comparação dos valores de energia de ativação aparente encontradas neste trabalho com resultados encontrados na literatura;
- Será desconsiderado a representação da reta cuja coeficiente angular relacionado por $-\frac{E_a}{R}$ for maior que zero, ou seja, positivo.

Ressalta-se que nas etapas onde há necessidade de comparação dos valores de R^2 , foram escolhidas apenas funções que apresentaram valores de R^2 igual ou maior que 0,90. Além disso, conforme valores de energia de ativação compilados para a redução de óxidos de ferro por agentes gasosos mencionados anteriormente, a energia de ativação deve estar entre 13,4 - 270 kJ/mol para ser aceita.

4.4.3 Caracterização dos produtos reagidos

Nesta etapa, testes na termobalança foram interrompidos em 800 e 850°C, visando o entendimento das etapas de redução das pelotas. Estes testes foram feitos em duplicatas, sendo que uma amostra foi lixada (com lixas número 80, 220, 400, 600 e 1200 mesh) e polidas com alumina de 1 µm para determinação da morfologia das pelotas. Esta etapa foi realizada com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss, modelo EVO-MA10, e espectro de EDS acoplado. A outra pelota foi fragmentada e moída em um moinho de ágata para ser realizado a análise

de difração de raios-X. Foi utilizado um equipamento Rigaku, modelo Miniflex 300, com radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com potência de 30 kV e 8 mA localizado no Departamento de Engenharia Química da USP. As análises foram realizadas entre $3\text{-}80^\circ$, com passos de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 5 segundos



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS INSUMOS

5.1.1 Análises químicas (ICP-OES)

A Tabela 10 mostra os resultados das análises químicas das cinzas de carvão, bentonita e calcário de forma detalhada. O carvão foi composto por 34,0% de carbono fixo, 20% de materiais voláteis e 46% de cinzas.

Os principais componentes de cinza foram SiO₂ (59,45%), CaO (15,36%) e Al₂O₃ (14,0%). A bentonita é composta principalmente por SiO₂ (59,8%), CaO (17,3%) e Na₂O (2,4%). Pode-se notar também que o resíduo de mármore é composto principalmente por CaO (40,22%) e MgO (13,22%), e apresentando uma perda ao fogo de 41,26%. Estes valores são muito próximos dos resultados encontrados na análise química do calcário, que é composto por CaO (32,51%), 17,78% de MgO e 45,71% de perda ao fogo.

Tabela 10 – Composição química do resíduo de mármore, da cinza de carvão, bentonita e calcário usado para produzir as pelotas de minério de ferro.

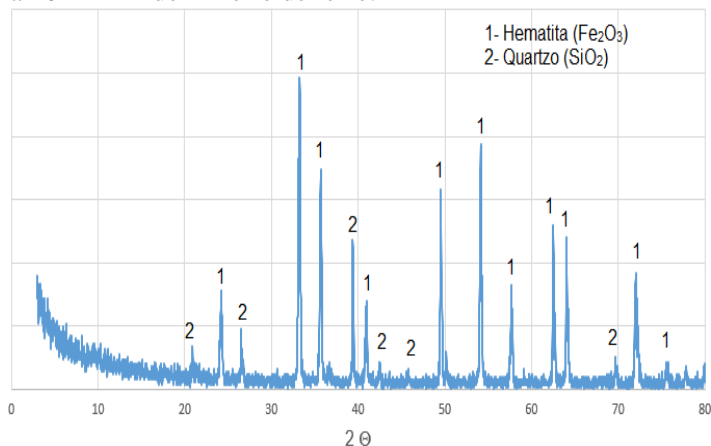
Componentes	Resíduo de mármore	Cinza de carvão %	Bentonita %	Calcário %
Al ₂ O ₃	0,05	14,08	7,2	0,01
BaO	-	-	0,8	-
CaO	40,22	15,36	17,3	32,51
Fe ₂ O ₃	0,16	-	-	-
Fe total	-	6,44	8,3	0,06
MnO	0,01	0,18	0,2	-
MgO	13,22	0,66	2,9	17,78
K ₂ O	0,03	2,08	1,0	0,02
Na ₂ O	0,01	1,74	2,4	0,03
SiO ₂	5,04	59,45	59,8	3,88
Perda ao fogo	41,26		-	45,71

Fonte: Autor

5.1.2 Difração de raios-x

A figura 16 mostra que o minério de ferro exibe picos de hematita (Fe_2O_3 , JCPDS: 33-0664) e a presença de quartzo (SiO_2 , JCPDS: 46-1045).

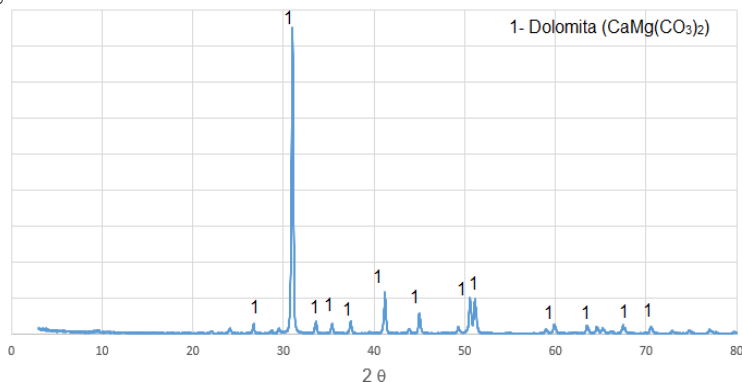
Figura 16 – DRX do minério de ferro.



Fonte: Autor.

O difratograma de raios-X do calcário (figura 17) mostra que este é dolomítico, visto que foram obtidos apenas picos de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, JCPDS: 36-0426).

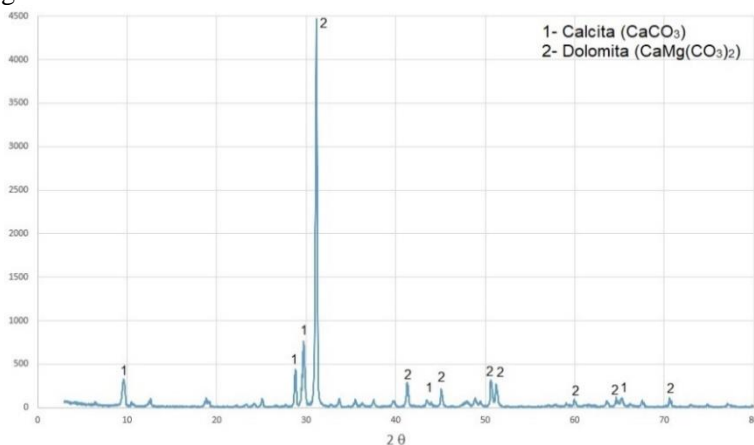
Figura 17 – DRX do calcário dolomítico.



Fonte: Autor

Conforme a figura 18, o difratograma de raios-X do resíduo de mármore, pode-se observar que as estruturas predominantes da amostra são calcita (CaCO_3 , JCPDS: 5-0586) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, JCPDS: 36-0426). Sendo assim o resíduo é proveniente de um mármore dolomítico-calcítico e sua composição semelhante à de uma rocha carbonática (AGUIAR, SILVA, GADIOLI, 2016; SAMPAIO, ALMEIDA, 2005).

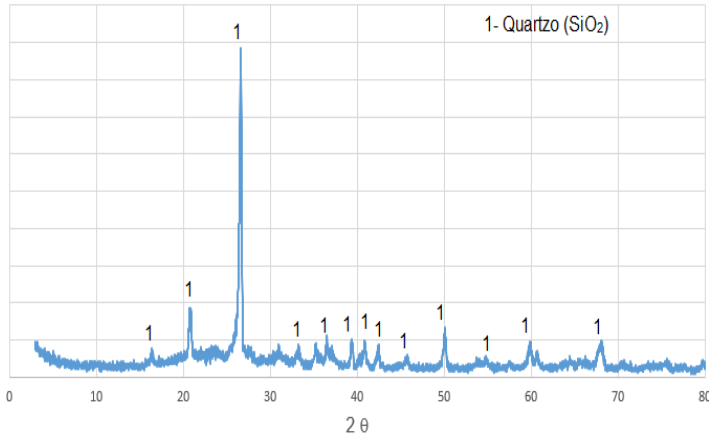
Figura 18 – DRX do resíduo de mármore.’



Fonte: Autor

Já a cinza do carvão (figura 19), é composta predominantemente por sílica (SiO_2 , JCPDS: 46-1045).

Figura 19 – DRX das cinzas do carvão mineral.



Fonte: Autor.

5.1.3 Análise Granulométrica

A tabela 11 mostra os resultados de análise granulométrica para o calcário, minério de ferro e do resíduo de mármore.

Tabela 11 – Granulometria e área superficial dos insumos.

Parâmetro quantitativo	Calcário dolomítico	Minério de ferro	Resíduo de mármore
Diâmetro a 10%	1,67 µm	10,82 µm	1,63 µm
Diâmetro a 50%	9,94 µm	25,71 µm	10,38 µm
Diâmetro a 90%	18,16 µm	38,09 µm	28,50 µm

Fonte: Autor

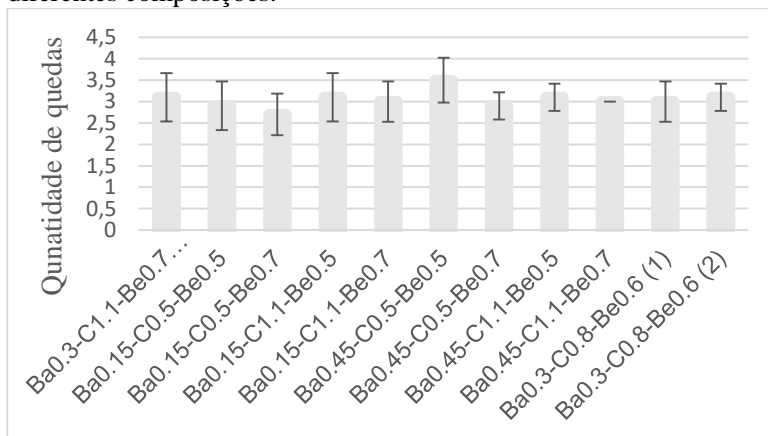
Conforme os resultados obtidos com as análises granulométricas, as partículas do minério de ferro encontraram-se em uma faixa de 0,04 a 56,00 µm, e as do calcário de 0,04 a 30,00 µm confirmando que os mesmos são aptos para o processo de pelotização, uma vez que possuem granulometria inferior a 150 µm.

5.2 DETERMINAÇÕES DAS PROPRIEDADES FÍSICO/QUÍMICAS DAS PELOTAS

5.2.1 Testes de resistência à queda

Os resultados para o índice de queda realizado com as pelotas úmidas imediatamente após a pelletização são mostrados na figura 20

Figura 20 – Comparação da quantidade de quedas com pelotas de diferentes composições.



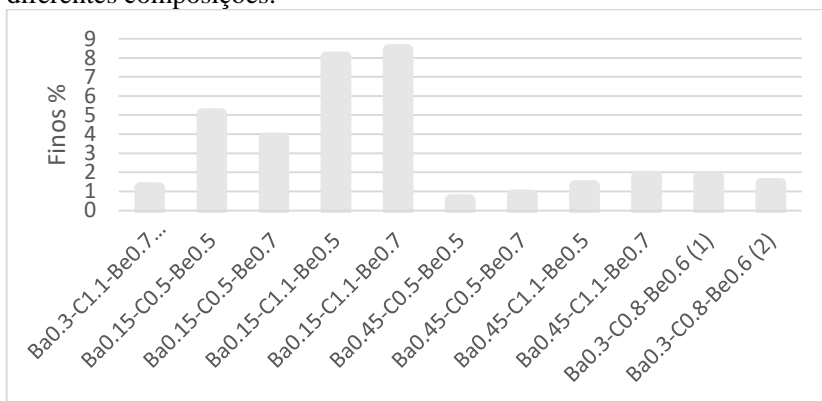
Fonte: Autor

A média de teste de queda das pelotas úmidas, que contém resíduos de mármore varia de 2,7 quedas da mistura Ba_{0.15}-C_{0.5}-Be_{0.7} a 3,5 quedas da mistura Ba_{0.45}-C_{0.5}-Be_{0.5}. As pelotas da referência (Ba_{0.3}-C_{1.1}-Be_{0.7}) (contendo calcário) teve a média de 3,1 quedas por pelotas. De acordo com Sivrikaya (2012), o valor mínimo exigido industrialmente de quedas deve ser 4. Assim, pode-se notar que apenas as pelotas da mistura Ba_{0.45}-C_{0.5}-Be_{0.5} mostram resultados ligeiramente acima do limite, se o desvio padrão é considerado. O baixo número de quedas das pelotas de minério de ferro pode ser associado com o maior teor de cinzas na composição do carvão. No entanto, o efeito de cinzas de carvão sobre as propriedades de pelota de minério de ferro deve ser mais bem estudado.

5.2.2 Teste de tamboramento

Como mostrado na figura 21, as pelotas produzidas com resíduos de mármore com composição $Ba_{0.45}-C_{0.5}-Be_{0.5}$ apresentaram um teor de finos de 0,56%. Já as pelotas $Ba_{0.15}-C_{1.1}-Be_{0.7}$ geraram um teor de finos de 8,42%. Por outro lado, as pelotas produzidas com referência (calcário) geraram um percentual de 1,19% de finos.

Figura 21 – Comparação índice de tamboramento das pelotas com diferentes composições.



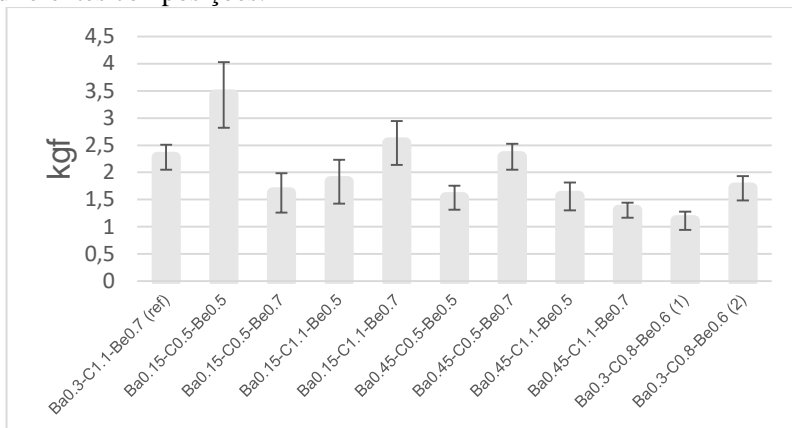
Fonte: Autor

5.2.3 Teste de resistência à compressão

5.2.3.1 Teste de resistência à compressão das pelotas secas.

A figura 22 mostra os resultados de resistência das pelotas secas com diferentes composições.

Figura 22 – Comparação de resistência mecânica de pelotas secas com diferentes composições.



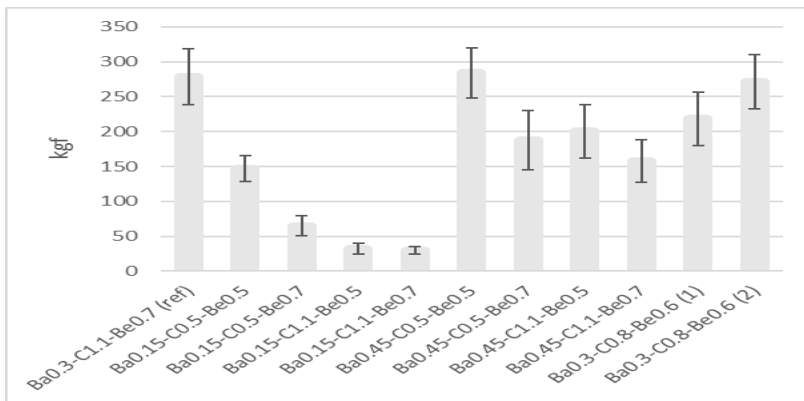
Fonte: Autor

A resistência das pelotas secas para misturas que contenham resíduos de mármore está na faixa de 1,11 kgf e 3,42 kgf para as pelotas das misturas Ba_{0.3}-C_{0.8}-Be_{0.6} (ref) e Ba_{0.15}-C_{0.5}-Be_{0.5}, respectivamente. As pelotas produzidas pela referência (contendo calcário) têm uma resistência de 2,28 kgf. De acordo com Sivrikaya (2012), a resistência à compressão de pelotas secas deve ser entre 1,0 e 2,0 kg, desta forma implica que todas as pelotas têm resistência suficiente.

5.2.3.2 Teste de resistência à compressão das pelotas queimadas.

A figura 23 mostra os resultados obtidos para a resistência mecânica das pelotas queimadas.

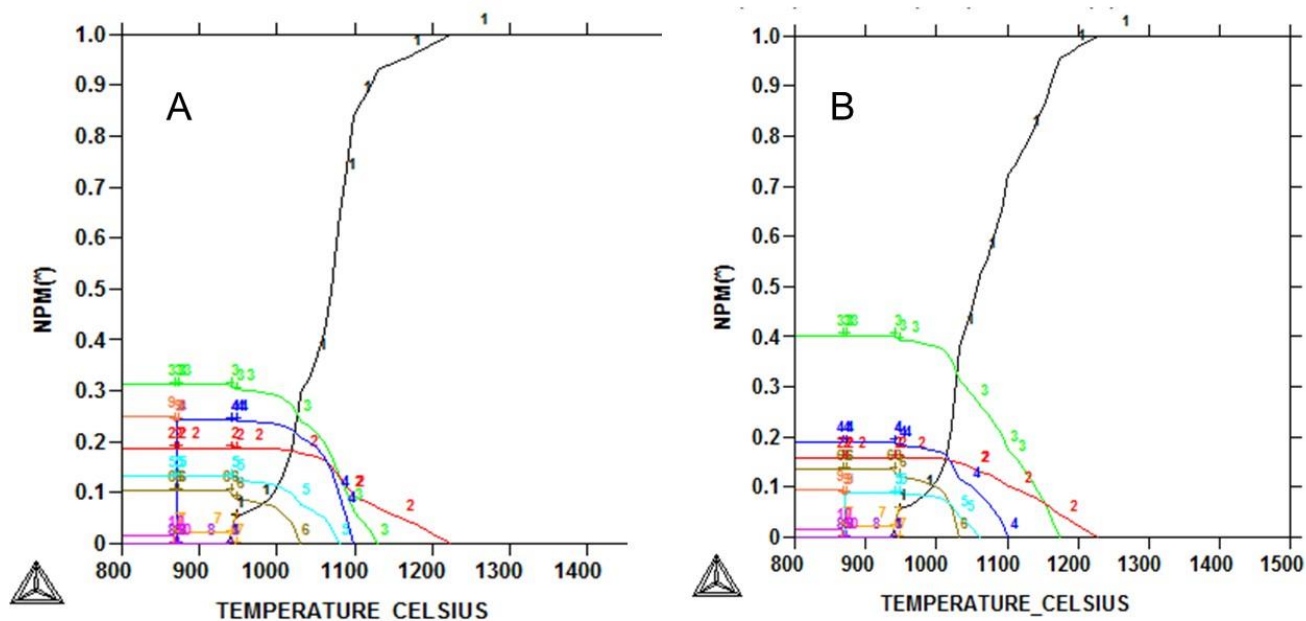
Figura 23 – Influência da composição química das misturas para a resistência mecânica de pelotas queimadas.



Fonte: Autor

A resistência mecânica de pelotas contendo resíduos de mármore foram no intervalo de 284.38 kgf da mistura Ba_{0.45}-C_{0.5}-Be_{0.5} e 29.65 kgf da mistura Ba_{0.15}-C_{1.1}-Be_{0.7}. As pelotas produzidas com calcário mostram uma resistência mecânica de 278.97 kgf. Os resultados também sugerem que para pelotas contendo resíduos de mármore, aumentando a basicidade também aumenta a resistência mecânica das pelotas queimadas. Conforme exibido na tabela 9, a referência tem corresponde 13,94% de CaO, enquanto a mistura Ba_{0.45}-C_{0.5}-Be_{0.5} corresponde a 17,97%. Assim, aumentando o conteúdo de Ca na composição da pelota resulta na formação de silicatos de cálcio com baixo ponto de fusão, o que contribui para a ligação entre as partículas de minério de ferro durante a queima (ILJANA *et al.*, 2015). Esse fato é comprovado na figura 24, onde é mostrado os resultados da simulação com o software Thermocalc. A simulação mostra que a mistura da referência apresentou 30% de silicato de cálcio (CaO-SiO₂), enquanto a mistura Ba_{0.45}-C_{0.5}-Be_{0.5} tem aproximadamente 40% desta fase.

Figura 24 – As fases formadas durante a etapa de queima da produção das pelotas, obtida através do software Thermocalc. (A) referência e (B) $Ba_{0,45}-C_{0,5}-Be_{0,5}$

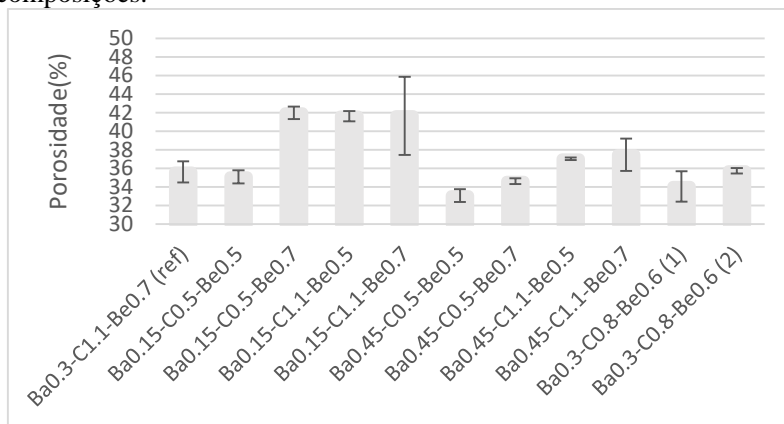


1: Slag 2: $FeO_Al_2O_3$ 3: CaO_SiO_2 4: MgO_SiO_2 5: SiO_2 6: $Fe_2O_3_SiO_2$ 7: MnO_SiO_2 8: Fe_3O_4 9: SiO_2 10: $Mn_2O_3_SiO_2$
 Fonte: Autor

5.2.4 Índice de porosidade

Os testes de porosidade das pelotas (figura 25) mostram a amplitude do índice de porosidade de cada pelota produzida por diferentes misturas.

Figura 25 – Comparação da porosidade das pelotas com diferentes composições.



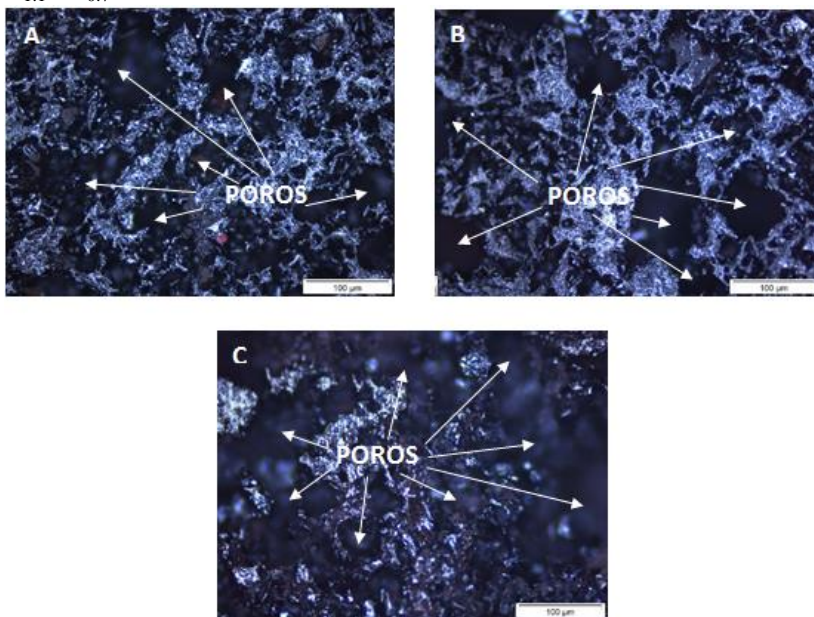
Fonte: Autor

As pelotas produzidas com resíduos de mármore apresentaram valores de porosidade entre 33,06% a 41,62% para misturas Ba_{0,45}-C_{0,5}-Be_{0,5} e Ba_{0,15}-C_{1,1}-Be_{0,7}, respectivamente. As pelotas de referência (contendo calcário) apresentaram porosidade média de 35,62%. O aumento do teor de carvão nas misturas implicou no aumento de materiais voláteis. Logo, durante o processo de queima, foram liberados maiores quantidade desse material, que aumentou a porosidade da pelota. Como resultado, a resistência mecânica das pelotas diminuiu.

5.2.5 Caracterizações microestrutural das pelotas

A figura 26 mostra as imagens da secção central das pelotas de minério de ferro obtidas usando microscopia ótica.

Figura 26 – Imagens de microscópio óptico obtidas das pelotas de minério de ferro. (A) referência (B) mistura $Ba_{0,45}-C_{0,5}-Be_{0,5}$ (C) mistura $Ba_{0,15}-C_{1,1}-Be_{0,7}$



Fonte: Autor

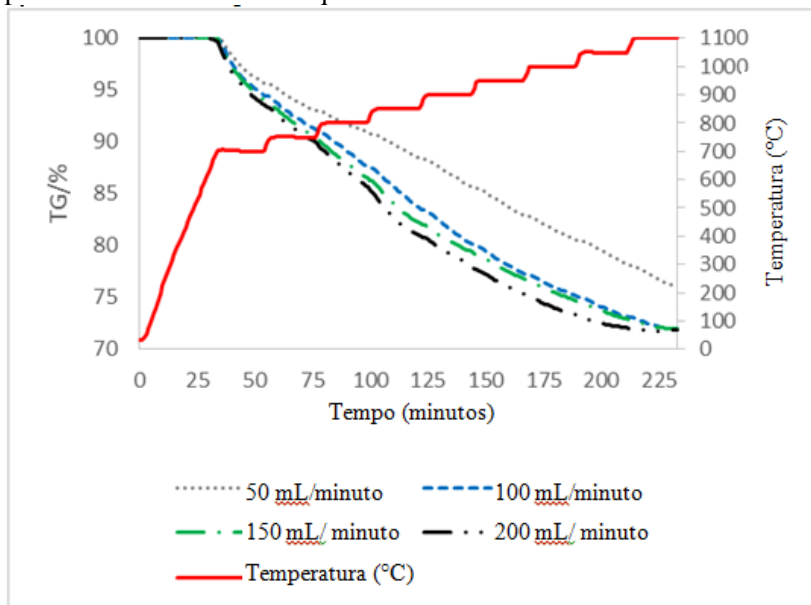
A pelota $Ba_{0,45}-C_{0,5}-Be_{0,5}$ exibiu baixa porosidade em relação as pelotas da referência e $Ba_{0,15}-C_{1,1}-Be_{0,7}$. O maior volume poroso nessas pelotas é devido ao maior teor de carvão nas misturas. Aumentar o teor de carvão implica um aumento de materiais voláteis na composição da pelota. Durante o processo de queima, os materiais voláteis foram eliminados, o que aumentou a porosidade das pelotas.

5.2.6 Análises termogravimétricas

Estudou-se a redutibilidade das pelotas com 0,45 de basicidade binária, 0,5% de carbona fixo e 0,55% de bentonita. Esta composição consiste nas pelotas contendo resíduos de mármore que mostraram o melhor desempenho nos testes de queda, tamboramento e resistência à compressão.

A figura 27 mostra o efeito do fluxo de gás CO com fluxos de 50, 100, 150 e 200 mL/minutos, sob a redução da pelota de minério de ferro contendo resíduos de mármore.

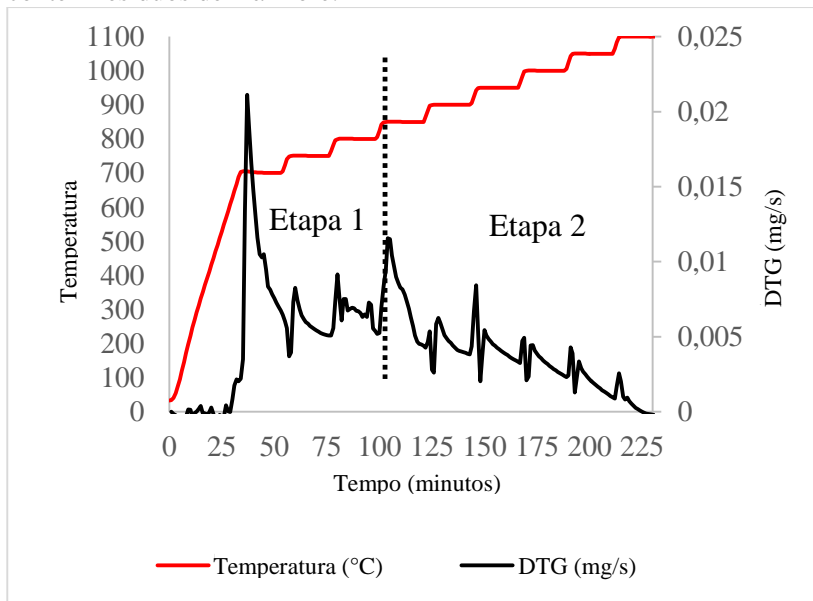
Figura 27 – Influência da diferença do fluxo de gás sobre a redução de pelotas de minério de ferro que contêm resíduos de mármore.



Fonte: Autor

A perda de massa com fluxos de 100, 150 e 200 mL/minutos foram de 28%. Aumentando o fluxo de gás redutor 100-200 mL/minutos não alterou de forma significativa a taxa de redução, o que indica que o efeito do fluxo de gás difundido nas pelotas através da camada limite pode ser desprezável (JUNCA *et al.* 2015b). Por esta razão, os dados obtidos com o fluxo de gás de redução de 200 mL/minutos foram utilizados na investigação cinética. A figura 28 mostra a curva derivada a 200 mL/minutos para verificar a alteração na taxa de reação que envolve a redução das pelotas de minério de ferro.

Figura 28 – Etapas da redução das pelotas de minério de ferro que contêm resíduos de mármore.

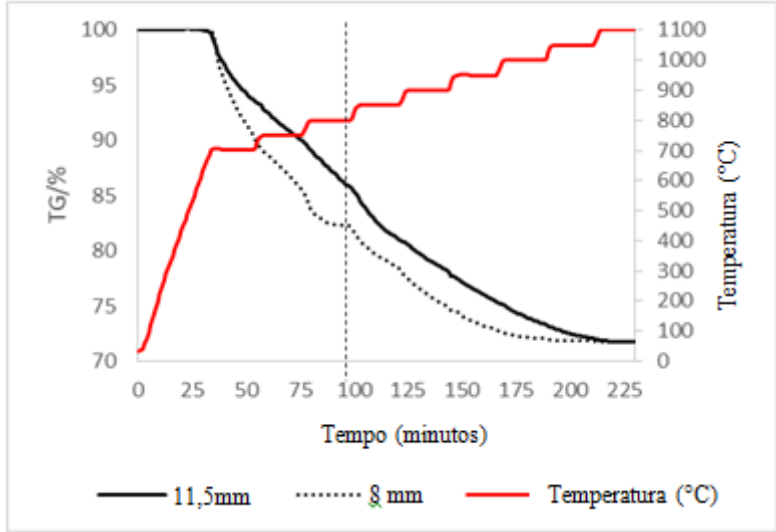


Fonte: Autor

Podem-se observar dois comportamentos da taxa de redução. O primeiro é na faixa de 700 - 800 °C, enquanto que o segundo está na faixa de 850 - 1050 °C. Assim, a redução das pelotas de minério de ferro que contêm resíduos de mármore com CO pode ser dividida em dois passos (700 - 800 e 850 - 1050 °C). Esta alteração na taxa de reação sugere uma alteração no mecanismo controlador. Além disso, observa-se uma diminuição na velocidade de reação na segunda etapa.

Outro fator observado foi em relação a influência da taxa de reação com a diminuição do diâmetro das pelotas (figura 29). O aumento do diâmetro das pelotas também aumenta a taxa de reação, o que indica que a transferência de massa para dentro dos poros está presente na redução das pelotas de minério de ferro. Este fato sugere que a difusão tem influência sobre o processo de redução das pelotas de minério de ferro (YU *et al*, 2014; JUNCA *et al*, 2017).

Figura 29 – Influência do diâmetro das pelotas na redução de pelotas de minério de ferro que contêm resíduos de mármore.



Fonte: Autor

5.3 ANÁLISES CINÉTICAS

5.3.1 Análises termogravimétricas

A redução de pelotas ocorreu em dois passos (700 - 800 ° C e 850 - 1100 ° C), como mostrado anteriormente. Assim, a investigação cinética foi realizada em cada passo em separado. (Tabelas 12 e 13) mostram a tendência linear da relação $d(\alpha)/dt \propto f(\alpha)$ para todas as funções mencionadas na (tabela 4).

Tabela 12 – Tendência linear a partir da equação (1) para reações de gás-sólido na faixa de temperatura de 700 - 800 °C.

d(α)/dtx f(α)								
Temperatura / °C	A2	A3	D1	D2	D3	D4	R2	R3
700	0,98	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,94	0,94
750	0,99	0,98	0,98	0,95	0,98	0,98	0,95	0,95
800	0,98	0,66	0,91	0,92	0,92	0,92	0,94	0,94

Fonte: Autor

Tabela 13 – Tendência linear a partir da equação (1) para reações de gás-sólido na gama de temperaturas de 850 - 1050 °C.

Temperatura / °C	d(α)/dtx f(α)							
	A2	A3	D1	D2	D3	D4	R2	R3
850	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96	0,96	0,97	0,97
900	0,94	0,93	0,95	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94
950	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
1000	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
1050	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

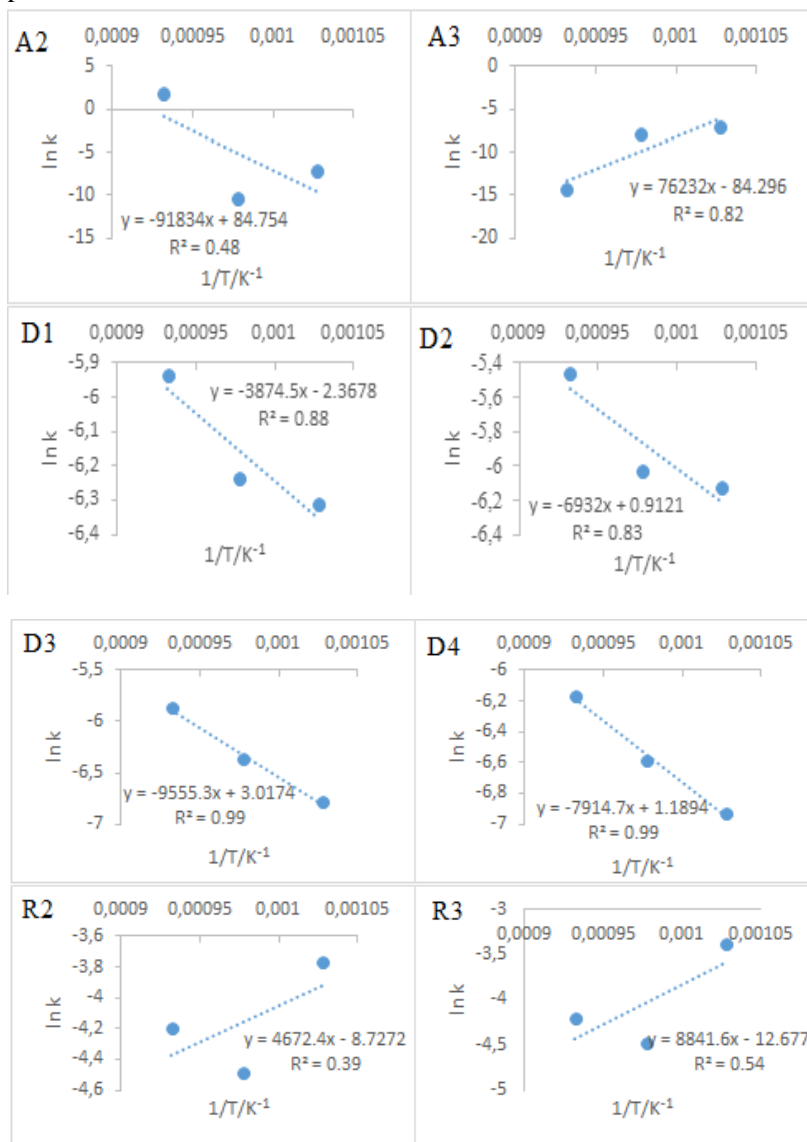
Fonte: Autor

Todas as funções apresentaram tendências linear superior a 0,9, com exceção da função A3, na primeira etapa. Por conseguinte, a aplicação da equação $d(\alpha)/dtx f(\alpha)$ não indica o mecanismo controlador da reação de redução.

5.3.2 Cálculos cinéticos

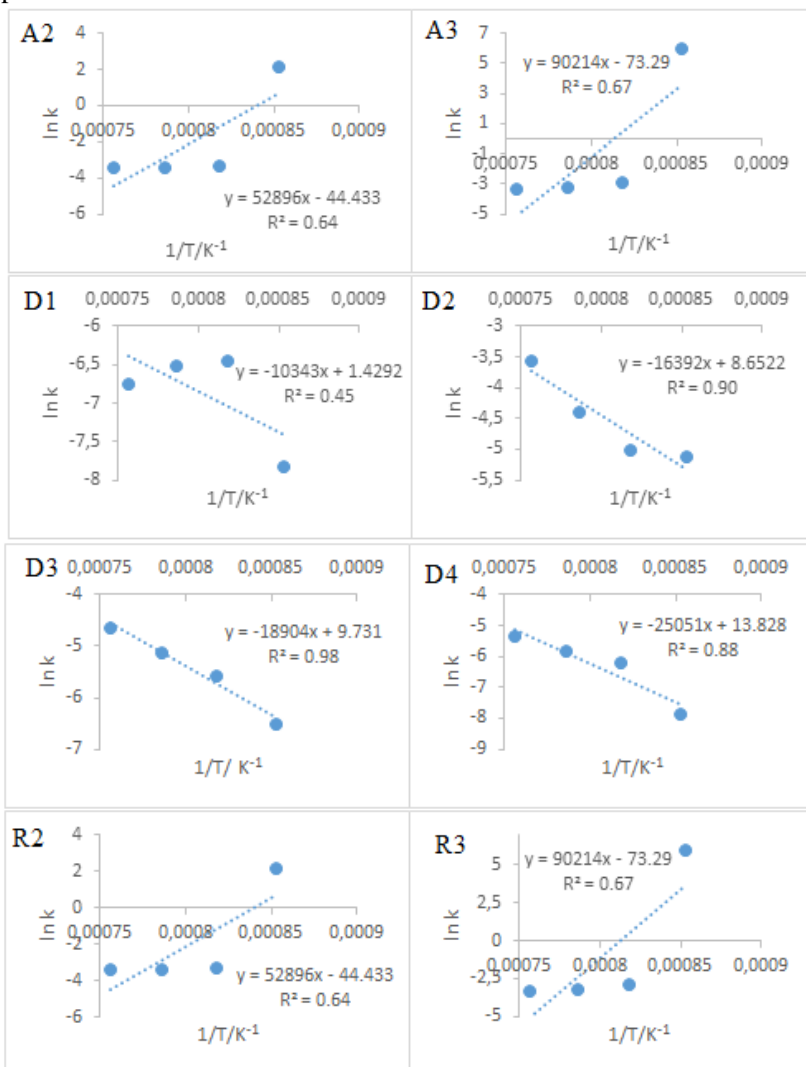
Deste modo, a representação da reta para a relação lnk , obtida pela equação 11, e o inverso da temperatura (em Kelvin), para todas as funções $lnf(\infty)$ mencionadas na tabela 4 para a primeira e segunda etapas estão ilustradas nas figuras 30 e 31 respectivamente, chega-se a relação $-\frac{E_a}{R}$ através do coeficiente angular da reta obtida.

Figura 30 – Curvas de Arrhenius a 700 - 800 °C para a redução de pelotas contendo resíduos de mármore com CO.



Fonte: Autor

Figura 31 – Curvas de Arrhenius a 850 - 1050 °C para a redução de pelotas contendo resíduos de mármore com CO.



Fonte: Autor

A tendência linear da função D2 e D3 foram maiores do que 0,9 para a primeira faixa de temperaturas (700 - 800 °C), o que indica que a difusão é o único mecanismo controlador presente na redução de pelotas

no primeiro passo. Este resultado é esperado, uma vez que a diminuição do tamanho da pelota teve uma variação significativa na velocidade de reação, o que indica o mecanismo de difusão está presente na redução.

De acordo com Pineau, Kanari e Gaballah (2007), a redução em temperaturas superiores a 700 °C é controlada por difusão. As funções com correlação não-linear na lei de Arrhenius implica em uma pequena resistência por redução, o que sugere que estas funções não são limitantes da reação.

As funções D2 e D3 apresentaram uma tendência linear superior a 0,9 na faixa de (850 - 1050 °C), o que indica novamente a predominância da difusão como o mecanismo controlador de redução das pelotas de minério de ferro.

A Tabela 14 mostra os valores de E_a obtidos em cada passo da redução da pelota minério de ferro por gás CO.

Tabela 14 – Energia de ativação obtida para a redução de pelotas feitas com resíduos de mármore com gás CO em cada passo.

Temperatura	D2	D3	D4
700-800 °C	-	79,4	65,8
850-1050 °C	136,3	157,2	-

Fonte: Autor

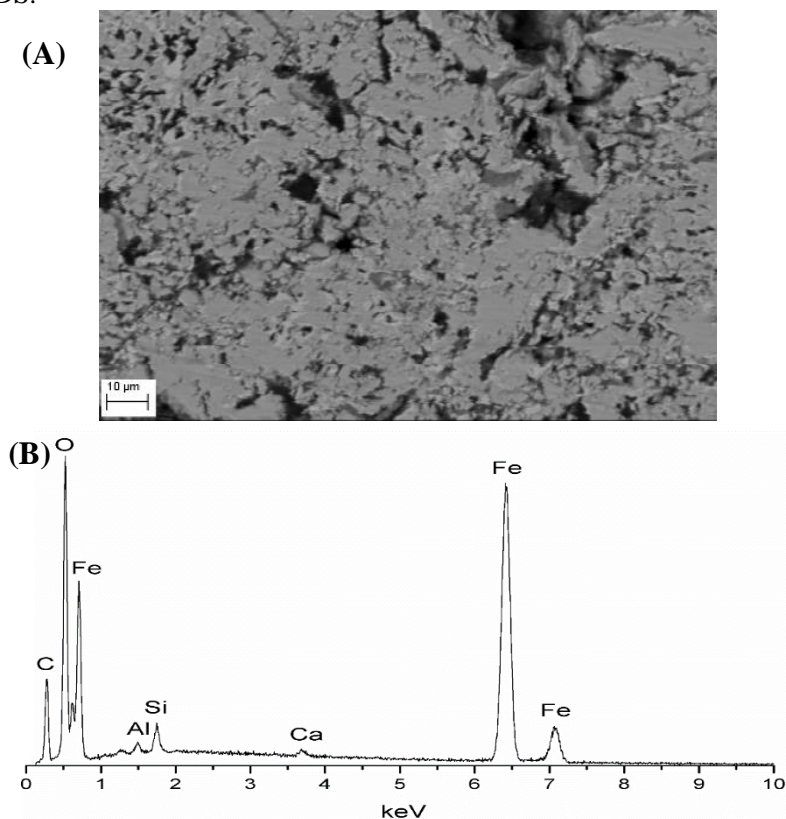
O E_a na faixa de temperaturas de 700-800 °C são 79,4 e 65,8 kJ/mol para as funções de D3 e D4, respectivamente. Assim, o E_a predominante é 79,4 kJ/mol, uma vez que a maior E_a devem ser considerado na redução da pelota de minério de ferro.

O E_a do segundo passo é 157,2 kJ/mol a partir da equação D3. Man e Feng (2016) determinou o valor semelhante de E_a . Os autores calcularam um E_a de 149,21 kJ/mol para a redução de pelotas de minério de ferro usando gás CO.

5.3.3 Caracterização dos produtos reagidos

Figura 32(A) mostra a imagem de MEV da pelota de minério de ferro reduzido até 800. A imagem indica uma composição homogênea para a pelota. O espectro de EDS (figura 32(B)) mostra Fe e O como os elementos principais, o que sugere a presença de óxidos de ferro e/ou ferro.

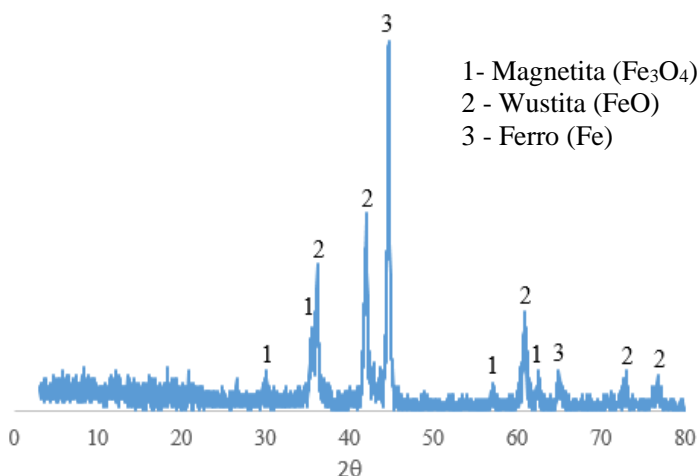
Figura 32 – Microestrutura obtida sobre as pelotas de minério de ferro reduzido com gás CO até 800 °C. (A) Imagem do MEV; (B) Espectro de EDS.



Fonte: Autor

A análise de raios-X (Figura 33) mostra que a pelota reduzida até 800 °C é composta por óxido de ferro (magnetita (Fe_3O_4 , JCPDS: 01-072-2303) e wustita (FeO , JCPDS: 01-075-1550)) e ferro (Fe , JCPDS: 01-087-0721).

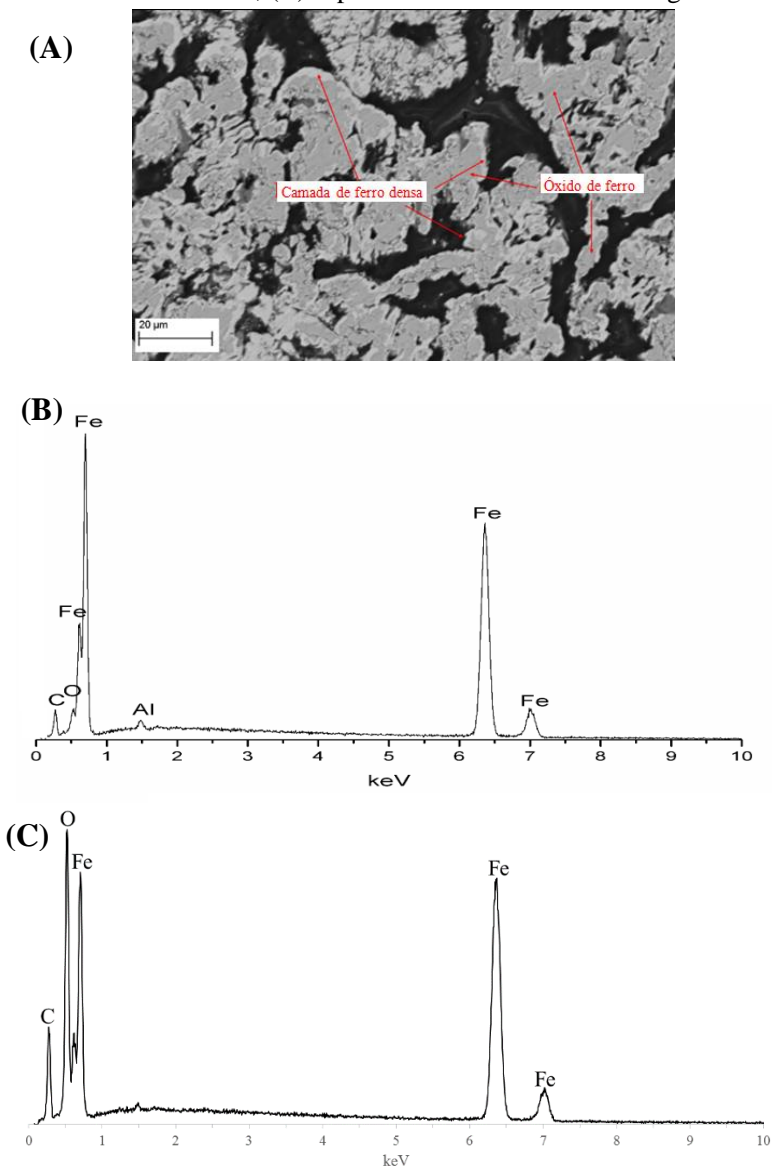
Figura 33 – Padrão de raios X de pelotas de minério de ferro reduzido até 800 °C.



Fonte: Autor

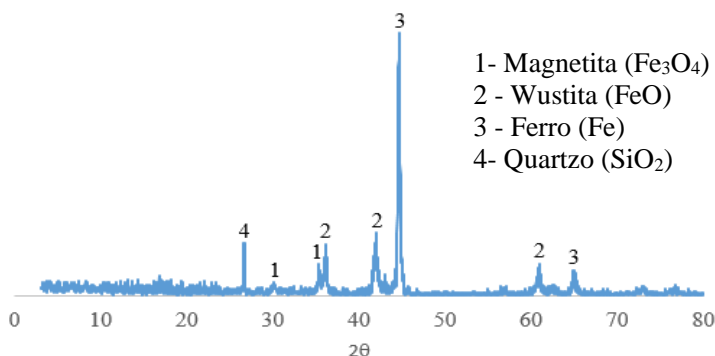
Figura 34(A) mostra a imagem de MEV da pelota de minério de ferro reduzida até 850 °C. Note-se a formação de uma camada mais clara e densa em torno do grão. Espectro de ESD (figura 34 (B)) exhibe Fe como o elemento principal desta camada externa. A figura 34 (C) mostra que a composição no interior é Fe e O, o que sugere a presença de óxidos de ferro. Em seguida a figura 35 mostra a DRX da pelota reduzida até 850 °C.

Figura 34 – Microestrutura obtida sobre as pelotas de minério de ferro reduzido com CO gás até 850 °C. (A) Imagem do MEV; (B) Espectro de EDS da camada exterior; (C) espectro de EDS no interior do grão.



Fonte: Autor

Figura 35 – DRX de pelotas de minério de ferro reduzida até 850 °C.



Fonte: Autor

É possível ver picos de magnetita (Fe_3O_4 , JCPDS: 01-072-2303), wustita (FeO , JCPDS: 01-086-2316), ferro, (Fe , JCPDS: 01-087-0721) e quartzo (SiO_2 , JCPDS: 01-079-1910). Note-se também um aumento da intensidade de picos wustita, enquanto houve uma diminuição na intensidade dos picos de magnetita. Assim, os grãos dentro da pelota são formados principalmente por wustita rodeado por uma densa camada de ferro. A formação desta camada exterior ferro densa dificulta a difusão de CO através da camada de ferro sólido para a interface de Fe/FeO , diminuindo a taxa de reação e aumentando o E_a da redução (FRUEHAN *et al.*, 2005; WEI *et al.*, 2018).

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

O resíduo de mármore é composto principalmente por CaO (40,22%) e MgO (13,22%). Também foram encontrados óxidos de alumínio, ferro, manganês, sódio e silício em menores percentagens (0,05%, 0,16%, 0,01%, 0,03%, 0,01% e 5,04%, respectivamente). A difração de raios-X mostrou que o resíduo de mármore é composto pela fase calcita e dolomita. Além disso, a análise granulométrica indicou que a granulometria do resíduo estudado está na faixa de 0,04 - 56,00 μm .

Os resultados indicam que a porcentagem apropriada da basicidade binária (Ba), carbono fixo (C) e bentonita (Be) para a produção de pelotas de minério de ferro contendo resíduos de mármore são respectivamente 0,45, 0,5% e 0,5%.

Os testes de desempenho da pelota $\text{Ba}_{0,45}\text{-C}_{0,5}\text{-Be}_{0,5}$ foram: índice médio de quedas foi de 3,5 quedas por pelotas, o teste de tamboramento mostrou um teor de finos 0,56%, os testes de resistência com as pelotas secas e queimadas tiveram índices de 1,53 e 284,38 kgf, respectivamente. Por fim, apresentaram um índice de porosidades 33,06%.

As pelotas de referência ($\text{Ba}_{0,3}\text{-C}_{1,1}\text{-Be}_{0,7}$) (contendo calcário) apresentou em média de 3,1 quedas por pelota, o teste de tamboramento apontou 1,19% de finos e os testes de resistência a compressão das pelotas seca e queimadas apresentaram índices de 1,11 kgf e 278,97 kgf respectivamente. As pelotas de referência apresentaram porosidade média de 35,62%.

A redução de pelotas de minério de ferro contendo resíduos de mármore ocorreu em duas faixas de temperaturas 700 – 800°C e 850 - 1050°C, respectivamente. Na primeira faixa de temperatura, a difusão foi o mecanismo controlador com a função D3, a mesma obteve valor de E_a 79,4 kJ/mol. Na segunda etapa, novamente prevaleceu à difusão como mecanismo controlador D3, desta vez a E_a foi de 157,2 kJ/mol. O aumento da E_a foi devido a formação da camada de ferro densa ao redor o FeO, que dificultaram a difusão de CO através da camada de ferro sólido para a interface Fe/FeO. Os valores de E_a neste trabalho indicam que o uso de resíduos de mármore para substituir a cal no processo de pelletização de minério de ferro não tem influência na redutibilidade de pelotas.



7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao fim deste trabalho e após avaliar os resultados do mesmo, destaca-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar o efeito da cinza do carvão sobre as propriedades das pelotas;
- Estudar o uso de biomassas como fonte de carbono;
- Estudar o uso de resíduo de mármore na produção de pelotas de minério de ferro para redução direta;
- Investigar a cinética de redução das pelotas de minério de ferro feitas com resíduo de mármore usando H_2 como gás redutor.



REFERÊNCIAS

AGUIAR, M.C; SILVA, A.G.P; GADIOLI, M.C.B.
CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE PARA FABRICAÇÃO DE ROCHA ARTIFICIAL. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22. 2016, Cachoeiro de Itapemirim-es. **Anais** . Natal: Cbecimat, 2016. p. 939 - 950.

ASHISH, Deepankar Kumar. Feasibility of waste marble powder in concrete as partial substitution of cement and sand amalgam for sustainable growth. **Journal Of Building Engineering**, [Índia], v. 15, p.236-242, jan. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS – ABIROCHAS . (Brasil). **Balanco das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2017.** Brasília, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215:** Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 3271:** Minérios de ferro como insumo para alto-forno e redução direta - Determinação dos índices de tamboramento e abrasão. Rio de Janeiro, 20/06/2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 4695:** Minérios de ferro como insumo para alto-forno - 20/06/2018 Determinação da redutibilidade pelo índice da taxa de redução. Rio de Janeiro, 20/06/2018.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Elements of Physical Chemistry.** 5. ed. New York: W. H. Freeman And Company, 2009.

CARR, Nigel J.; GALWEY, Andrew K.. Decomposition reactions of solids (an experiment in reviewing). **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 79, p.323-370, set. 1984. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)87118-x](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(84)87118-x).

CHEN, F. *et al.* Thermal Decomposition of $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ Studied by Stepwise Isothermal Analysis and Non-Isothermal Thermogravimetry. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 53, n. 2, p.397-410, 1998.

COSTA, Ricardo Vinícius Pereira da. **Otimização da resistência à compressão de pelotas de minério de ferro para redução direta pela aplicação de projeto robusto**. 2008. 113p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

DWARAPUDI, Srinivas *et al.* Effect of MgO in the form of magnesite on the quality and microstructure of hematite pellets. **International Journal Of Mineral Processing**, [s.l.], v. 112-113, p.55-62, set. 2012.

DWARAPUDI, S. *et al.* Effect of fluxing agents on reduction degradation behaviour of hematite pellets. **Ironmaking & Steelmaking**, [s.l.], v. 43, n. 3, p.180-191, 15 mar. 2016. Maney Publishing. <http://dx.doi.org/10.1179/1743281215y.0000000030>.

EISELE, T. C.; KAWATRA, S. K.. A review of binders in iron ore pelletization. **Mineral Processing And Extractive Metallurgy Review**, [Michigan], v. 24, n. 1, p.1-90, jan. 2003.

EL- Geassy.A. Gaseous reduction of Fe_2O_3 compacts at 600 to 1050 °C. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**, , [s.l.], p.21 1986.

ESGUERRA, Adriana *et al.* Evaluación de la reducibilidad de la calamina proveniente de una siderúrgica de la región, por reducción con monóxido de carbono. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales(.RLMM)**, v. 1, p.1289-1294, 2019.

FIGUEIREDO, Vinícius Costa. **ESTUDO DA ADIÇÃO DE LAMA DE MINÉRIO DE FERRO NO PROCESSO DE PELOTIZAÇÃO**. 2018. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais. Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação. REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Negro, 2018.

FONSECA, Maurício Cota, **Influência das distribuição granulométrica do Pellet Feed no processo de aglomeração e na qualidade da pelota de minério de ferro para redução direta**. 2004. 126 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Ouro Negro, Ouro Preto, 2004.

FRUEHAN, R. J. *et al.* Final stage of reduction of iron ores by hydrogen. **Scandinavian Journal Of Metallurgy**, [s.l.], v. 34, n. 3, p.205-212, jun. 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00722>.

GOTOR, F. J.*et.al.* Kinetic analysis of solid state reactions by means of stepwise analysis isothermal (SIA) and constant rate thermal analysis (CRTA) A comparative study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 53, p. 389-396, 1998.

GUSTAFSSON, Gustaf *et al.* Fracture probability modelling of impact-loaded iron ore pellets. **International Journal Of Impact Engineering**, [s.l.], v. 102, p.180-186, abr. 2017.

HUSUM, P.I.; SØRENSEN, O.t.. Computer controlled forced stepwise isothermal analysis. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 114, n. 1, p.131-138, abr. 1987. Elsevier BV.

ILJANA, Mikko *et al.* Effect of adding limestone on the metallurgical properties of iron ore pellets. **International Journal Of Mineral Processing**, [Finlândia], v. 141, p.34-43, ago. 2015.

JESUS, Carlos Antônio Gonçalves de. **Ferro/Aço**. 2013. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-1-2013-minerio-de-ferro-e-aco>>. Acesso em: 2 fev. 2019.

JUNCA, Eduardo *et al.* Application of stepwise isothermal analysis method in the kinetic study of reduction of basic oxygen furnace dust. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 120, n. 3, p.1913-1919, 18 fev. 2015a.

JUNCA, Eduardo *et al.* Synthetic zinc ferrite reduction by means of mixtures containing hydrogen and carbon monoxide. **Journal Of**

Thermal Analysis And Calorimetry, v. 123, n. 1, p.631-641, 21 ago. 2015b. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4973-6>

JUNCA, Eduardo *et al.* Kinetic investigation of synthetic zinc ferrite reduction by hydrogen. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 129, n. 2, p.1215-1223, 1 mar. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6222-7>.

JUNCA, Eduardo. **Reciclagem de poeira de aciaria: estudo da redução da poeira de aciaria Id, elétrica e ferrita de zinco**. 2014. 143p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2014. KHAWAM, Ammar; FLANAGAN, Douglas R.. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 110, n. 35, p.17315-17328, set. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp062746a>.

KORE, Sudarshan D.; VYAS, A.k.. Impact of marble waste as coarse aggregate on properties of lean cement concrete. **Case Studies In Construction Materials**, [s.l.], v. 4, p.85-92, jun. 2016.

LEE, Geon-yong *et al.* The Kinetics of Isothermal Hydrogen Reduction of Nanocrystalline Fe₂O₃ Powder. **Materials Transactions**, [Coreia do Sul], v. 55, n. 10, p.1611-1617, 2014. Japan Institute of Metals. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.m2014182>.

LIN, Q.; LIU, R.; CHEN, N.. Kinetics of Direct Reduction of Chrome Iron Ore. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 58, n. 2, p.317-322, 1999. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1010190802394>.

Longbottom, Raymond J.; Kolbeinsen, Leiv. **Iron Ore Reduction with CO and H₂ Gas Mixtures –Thermodynamic and Kinetic Modelling**. PROCEEDINGS OF THE 4TH ULCOS SEMINAR, 4., 2008, University Of Wollongong. Wollongong: New Direct Reduction (dr)., 2008. p. 1 – 13

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de Minérios**. 5 ed. Rio de Janeiro : CETEM/MCT, 2010. 57-84p.

MAN, Yi; FENG, Jun-xiao. Effect of iron ore-coal pellets during reduction with hydrogen and carbon monoxide. **Powder Technology**, [s.l.], v. 301, p.1213-1217, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.07.057>.

MEI, Daofeng; ZHAO, Haibo; YAN, Shuiping. Kinetics model for the reduction of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ by CO in Chemical Looping Combustion. **Chemical Engineering And Processing - Process Intensification**, [s.l.], v. 124, p.137-146, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2017.12.013>.

MENDIARA, T. *et al.* Reduction and oxidation kinetics of Tierga iron ore for Chemical Looping Combustion with diverse fuels. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 359, p.37-46, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.022>.

MEYER, Kurt. **Pelletizing of Iron Ores**. Germany: Springer. Verlag Berlin Heidelberg, New York, pag. 302.1980.

MONAZAM, Esmail R.; BREAUULT, Ronald W.; SIRIWARDANE, Ranjani. Reduction of hematite (Fe_2O_3) to wüstite (FeO) by carbon monoxide (CO) for chemical looping combustion. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 242, p.204-210, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.040>.

MOON, Ii-joon; RHEE, Chang-hee; MIN, Dong-joon. Reduction of hematite compacts by H_2 -CO gas mixtures. **Steel Research**, [s.l.], v. 69, n. 8, p.302-306, ago. 1998. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/srin.199805555>.

MORAES, Sandra Lúcia de. **Contribuição ao entendimento do efeito de agente coloidisante no processo de pelletização de concentrado de minério de ferro**. 2014. 131 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Minas, Engenharia de Minas e de Petróleo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

MOURÃO, José Murilo. **ASPECTOS CONCEITUAIS RELATIVOS À PELOTIZAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO**. Vitória: Conceitual Consultoria Minero-siderúrgica, 2017. 241 p

NASR, Somaye; PLUCKNETT, Kevin P. Kinetics of Iron Ore Reduction by Methane for Chemical Looping Combustion. **Energy & Fuels**, Canada, v. 28, n. 2, p.1387-1395, 28 jan. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef402142q>.

PAULA, Ana Flavia sabino . Influência da qualidade do pellet feed para dosagem de insumos na pelletização. **Revista Científica Semana Acadêmica**. Fortaleza, v. 01, n. 000085, 01/07/2016. Disponível em: <https://semanaacademica.org.br/artigo/influencia-da-qualidade-do-pellet-feed-para-dosagem-de-insumos-na-pelotizacao> Acessado em: 16/10/2018.

PENÑA, J.a. *et al.* Kinetic study of the redox process for storing hydrogen. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 116, n. 3, p.439-444, ago. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.068>.

PÉREZ-MAQUEDA, L.a.; ORTEGA, A.; CRIADO, J.m.. The use of master plots for discriminating the kinetic model of solid state reactions from a single constant-rate thermal analysis (CRTA) experiment. **Thermochimica Acta**, [Sevilla], v. 277, p.165-173, maio 1996.

PFEIL, Walter; PFEIL, Michèle. **Estruturas do Aço: dimensionamento prático**. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2009. 357p.

PINEAU, A.; KANARI, N.; GABALLAH, I.. Kinetics of reduction of iron oxides by H₂. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 456, n. 2, p.75-88, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2007.01.014>.

RESTIVO, Thomaz Augusto Guisard. **Redução carbotérmica de óxidos de urânio assistida por banho solvente**. 2003. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003

RIBEIRO, Carlos E. Gomes; RODRIGUEZ, Rubén J. Sanchez; CARVALHO, Eduardo A. de. Microstructure and mechanical properties of artificial marble. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 149, p.149-155, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.119>.

ROCHA, Leonardo Tomas da. **EFEITO DO GRAU DE REDUÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO PARA REDUÇÃO DIRETA**. 2017. 75 f. TCC

(Graduação) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos de. Calcário e dolomito. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas. **Rochas & minerais industriais: usos e especificação**. Rio de Janeiro: Cetem/mct, 2005. Parte II. Cap. 15. p. 327-350.

SASTRI, M; VISWANATH, R; VISWANATHAN, B. Studies on the reduction of iron oxide with hydrogen. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [Índia], v. 7, n. 12, p.951-955, 1982.

SHINICHI, Y.;TAKESHI F.; NORIHITO Y.; TSUTOMU N. **KOBELCO Pelletizing Process**. Kobelco Technology Review, p.58-68, 2010.

SILVA, ANDRÉ CARLOS. UFG - Universidade Federal de Goiás. **Aglomerado mineral: Pelotização**. 2013. Curso de Especialização em tratamento de minérios. Disponível em: https://cetm_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/aglomeracao_3.pdf. Acesso em: 12 nov. 2017.

SILVEIRA, Marcus Alexandre de Carvalho Winitkowski da. **Modelagem da degradação de pelotas de minério de ferro durante o manuseio e transporte**. 2012. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SINGH, Manpreet; SRIVASTAVA, Anshuman; BHUNIA, Dipendu. An investigation on effect of partial replacement of cement by waste marble slurry. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 134, p.471-488, mar. 2017.

SIVRIKAYA, Osman; AROL, Ali İhsan. The bonding/strengthening mechanism of colemanite added organic binders in iron ore

pelletization. **International Journal Of Mineral Processing**, [Turquia.], v. 110-111, p.90-100, jul. 2012.

SORENSEN, O. Toft. Quasi-isothermal Methods in Thermal Analysis. **Thermochimica Acta**, n. 50, p. 163-175, 1981.

SORENSEN, O. Toft. Thermogravimetric and dilatometric studies using stepwise isothermal analysis and related techniques. **Journal of Thermal analysis**, v. 38, p. 213-228, 1992.

UMADEVI, T. *et al.* Influence of Pellet Basicity (CaO/SiO₂) on Iron Ore Pellet Properties and Microstructure. **Isij International**, [s.l.], v. 51, n. 1, p.14-20, 2011. Iron and Steel Institute of Japan.
<http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.51.14>

VALE. **Você sabe o que é pelotização?:** Mas afinal, o que é pelotização?. 2017. Disponível em: <http://www.vale.com/brasil/PT/aboutvale/news/Paginas/voce-sabe-o-que-e-pelotizacao.aspx>. Acesso em: 02 fev. 2019.

WEI, Zheng *et al.* Reduction kinetics of hematite ore fines with H₂ in a rotary drum reactor. **Powder Technology**, [s.l.], v. 332, p.18-26, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2018.03.054>.

WEISS, B *et al.* Structural and morphological changes during reduction of hematite to magnetite and wustite in hydrogen rich reduction gases under fluidised bed conditions. **Ironmaking & Steelmaking**, [Áustria], v. 38, n. 1, p.65-73, jan. 2011.

WORLD STEEL ASSOCIATION, 2012. **World Steel in Figures 2012**. Disponível em : http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/bookshop/WSIF_2012/document/World%20Steel%20in%20Figures%202012.pdf. Acesso em: 1 fev. 2019

XU, Runsheng *et al.* Effect of iron ore type on the thermal behaviour and kinetics of coal-iron ore briquettes during coking. **Fuel Processing Technology**, [China], v. 173, p.11-20, maio 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.01.006>.

YAMAGUCHI, Shinichi; FUJII, Takeshi; YAMAMOTO, Norihito; NOMURA, Tsutomu. **KOBELCO Pelletizing Process**. [s. l.:s. n.]. Kobelco Technology Review, p.58-68, 2010.

YEŞİLAY, Selvin; ÇAKĎ, Münevver; ERGUN, Hakan. Usage of marble wastes in traditional artistic stoneware clay body. **Ceramics International**, [s.l.], v. 43, n. 12, p.8912-8921, ago. 2017.

YU, Dawei *et al.* TG/DTA study on the carbon monoxide and graphite thermal reduction of a high-grade iron nickel oxide residue with the presence of siliceous gangue. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 575, p.1-11, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.10.015>.